第一章　有机废水的来源及特性

随着生产的发展和科学技术的进步，人类获得的物质越来越多。在各类物质生产中，化学品的发展尤为迅猛。据查，美国《化学文摘》登记的化学品编号已超过 700 万种，并以每年 1000 种的速度增长着[1]。化学品的生产丰富了人类物质世界，给人类带来巨大的利益和享受。据测算，当今世界人类财富的 50%源于化学品，人类宛如生活在化学品的世界中。然而，不少化学品还有毒有害，会给环境和人体健康带来巨大的危害。如果一味地追求眼前利益，不顾其危害，不加限制的生产和滥用化学品，势必会使一些有毒化学品大量进入环境，日积月累，终成大患。据统计，进入环境的化学品已约有 10 万种。污染环境的有毒化学物质称为有毒化学物或有毒污染物。例如，当水体中的酚含量为 0.1～0.2mg/L 时，鱼肉就有异味，不能食用；当水体中的酚含量为 1～10mg/I 时，鱼类就会中毒死亡[2]。现代医学证明，即使在低浓度下，有毒有机物也可能对人体健康和环境造成严重的甚至是不可逆的影响。有一些有毒污染物往往难于降解，并具有生物积累性和三致作用（致癌、致畸、致突变）或慢性毒性，而且分布面极广。科学技术的发展不仅增强了人们的环境意识，深化了人们对有毒污染物潜在危险性的认识，而且为人们控制有毒污染物的污染创造了机会。

1.1　废水水质指标及排放控制标准

我国的水污染状况十分严重，七大水系、湖泊、水库、部分地区地下水和近海海域受到不同程度的污染[3]。为了控制水污染，保护江河、湖泊、运河、渠道、水库和海洋等地面水体以及地下水体水质的良好状态，保障人体健康，维护生态平衡，促进国民经济和城乡建设的健康发展，根据《中华人民共和国环境保护法》、《中华

人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，我国于 1988 年制订了《污水综合排放标准》（GB 8978—1988），并于 1996 年进行了修订。

根据 1996 年修订后的《污水综合排放标准》（GB 8978—1996），按地面水域使用功能和污水排放去向，对向地面水域和城市下水道排放的污水分别执行一、二、三级标准，部分摘录如表 1-1。

表 1-1 污水综合排放标准（节录） 污染物单位：mg/L

污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
pH 值	一切排污单位	6～9	6～9	6～9
色度(稀释倍数)	染料工业	50	180	
	其他	50	80	
悬浮物	采矿、选矿、选煤工业	100	300	
	边远地区沙金选矿	100	800	
	脉金选矿	100	500	
	城镇二级污水处理厂	20	30	
	其他排污单位	70	200	400
BOD_5	甘蔗制糖、苎麻脱胶、湿法纤维板工业	30	100	600
	甜菜制糖、乙醇、味精、皮革、化纤浆粕工业	30	150	600
	城镇二级污水处理厂	20	30	
	其他排污单位	30	60	300
COD_{Cr}	甜菜制糖、焦化、合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药	100	200	1000
	味精、乙醇、医药原料药、生物制药、苎麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	100	300	1000
	石油化工工业	100	150	500
	城镇二级污水处理厂	60	120	
	其他排污单位	100	150	500
石油类	一切排污单位	5	10	20
动植物油	一切排污单位	10	15	100
挥发酚	一切排污单位	0.5	0.5	2.0
甲醛	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
苯胺类	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
硝基苯类	一切排污单位	2.0	3.0	5.0

续表

污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
阴离子表面活性剂(LAS)	一切排污单位	5.0	10	20
有机磷农药(以P计)	一切排污单位	不得检出	0.5	0.5
乐果	一切排污单位	不得检出	1.0	2.0
对硫磷	一切排污单位	不得检出	1.0	2.0
甲基对硫磷	一切排污单位	不得检出	1.0	2.0
马拉硫磷	一切排污单位	不得检出	5.0	10
五氯酚及五氯酚钠(以五氯酚计)	一切排污单位	5.0	8.0	10
可吸附有机卤化物(AOX)(以Cl计)	一切排污单位	1.0	5.0	8.0
三氯甲烷	一切排污单位	0.3	0.6	1.0
四氯化碳	一切排污单位	0.03	0.06	0.5
三氯乙烯	一切排污单位	0.3	0.6	1.0
四氯乙烯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
苯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
甲苯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
乙苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
邻-二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
对-二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
间-二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
氯苯	一切排污单位	0.2	0.4	1.0
邻-二氯苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
对 二氯苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
对 硝基氯苯	一切排污单位	0.5	1.0	5.0
2,4-二硝基氯苯	一切排污单位	0.5	1.0	5.0
苯酚	一切排污单位	0.3	0.4	1.0
间 甲酚	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
2,4 二氯酚	一切排污单位	0.6	0.8	1.0
2,4,6-三氯酚	一切排污单位	0.6	0.8	1.0
邻苯二甲酸二丁酯	一切排污单位	0.2	0.4	2.0
邻苯二甲酸二辛酯	一切排污单位	0.3	0.6	2.0
丙烯腈	一切排污单位	2.0	5.0	5.0
总有机碳	苎麻脱胶工业	20	60	—
(TOC)	其他排污单位	20	30	—

注：其他排污单位：指除在该控制项目中所列行业以外的一切排污单位。

从表 1-1 可以看出，生产废水的排放不仅要控制特征污染物的浓度，而且要控制废水的 pH 值、总悬浮物、 BOD_5 和 COD_{Cr} 等指标。只注意到特征污染物的去除率，而对其他指标重视不够，对于工业废水的处理来说，是不完善的。

该标准还指出，“现有排污口应按水体功能的要求，实行污染物总量控制，以保证受纳水体水质符合规定用途的水质标准”。这就使部分企业靠稀释污水以达到浓度排放标准的做法从法制上得到控制。

1.2 有机废水的来源、分类及特性

工业废水是造成环境污染的主要污染源，尤其是高浓度有机废水不仅数量大，分布面广，而且由于大量有机物及有毒物质的存在，给环境带来了严重的污染和危害。

有机废水按其性质和来源大体可分为 3 大类。

①易于生物降解的有机废水，一般来自以农牧产品为原料的工业废水，如食品工业废水。

②有机废水中的有机物是可以生物降解的，但废水中尚含有其他有害物质，废水主要来自制药工业和部分化学工业。

③难于生物降解和含有有害物质的有机废水，主要来自有机化学合成工业，如染料工业、农药工业等。

鉴于我国水污染的严重状况，有机废水的治理已经成为环境、化工科研工作者的重要研究课题。

1.3 有机废水的一般处理方法

当前，国内外有机物废水的治理研究主要可分为生物降解法和物化法两大类。生物降解法就是利用好氧或厌氧微生物通过代谢作用把有机物降解为小分子物质或合成自身的物质，从而去除有机物污染的方法。物化法就是利用各种物理、化学手段将有机物分离或分解的方法，主要包括气提法、吸附法、萃取法、膜分离法、超声波法、光降解法、水解法、氧化法等。物化法既可以作为预处理手

段，又可以作为单一的处理手段。

1.3.1 生物降解法

生物降解法是利用微生物的代谢将有机物同化或分解的方法，主要分为好氧生物降解和厌氧生物降解。好氧生物降解就是微生物在氧的存在下，通过自身的代谢作用将有机物分解的过程。厌氧生物降解就是微生物在缺氧的条件下将有机物分解的过程，其产物主要是甲烷。有文献报道，厌氧条件下，微生物对氯代有机物有较好的分解作用。

一般说来，难降解有机物是不宜采用生物处理法处理的。另外，由于众多的化学品都是环境中原先不存在的，仅靠从自然界获得菌种往往降解活性有限。20世纪70年代以来，一些研究者针对某些废水，分离选育出具有高降解活性的菌种进行培养并应用于废水处理，取得了良好效果。例如，利用连续流紫外诱变技术直接对活性污泥驯化培育，将这种污泥与普通驯化污泥进行比较，耗氧速率提高81%，COD去除率提高54%。在苯酚浓度达到1200mg/L时，诱变活性污泥仍然显示出很高的降解活性，而普通的活性污泥在苯酚浓度为300mg/L时，就会受到明显的抑制作用[4]。

通过改变废水的处理工艺，提高微生物的浓度和泥龄，也能够使原先难降解的有机物变得容易降解，从而增大难降解有机物的处理浓度。主要的研究有：将活性污泥工艺改变为AS-PACT工艺（投加活性炭的活性污泥法）、生物膜反应器、SBR（序批式生物反应器）工艺、升流式厌氧流化床等。

由于生物降解法的废水处理量大，运行费用低，该法在废水处理中得到了广泛应用。然而，由于一些物质生物降解性差，即使将菌种长时间驯化也难以达到去除的效果，或者进行生物处理的浓度太低而需要大倍数稀释。在这种情况下，必须采取物理或化学手段将这些物质除去。

1.3.2 物理化学处理方法

对于一些有机污染物，由于其自身的毒性或结构的稳定性，微生物往往难于将其降解，必须采用其他物理的或化学的手段将它们

分解或去除。采用物理化学处理方法不仅要考虑其有效性，而且要考虑其经济合理性。在治理手段实施的过程中，经济性往往成为实施的制约因素。

（1）气提法　对于挥发性的有机物，如乙酸，可以采用气提方法进行分离。但是，当乙酸浓度低时，乙酸和水的相对挥发度接近于 1，传统的气提方法并非是好的选择。对于非挥发性有机物稀溶液，气提方法更是不可行的。

（2）吸附法　吸附法就是利用活性炭、大孔吸附树脂等具有较大比表面积的物质吸附水中的有机物，使水得以净化的方法。国内的科研工作者曾进行了利用活性炭吸附处理有机磷农药废水的研究[5]，结果表明，活性炭对水中的含磷有机物和对硝基苯酚具有良好的去除效果，水的 COD 值有大幅度降低。但活性炭的价格较贵，吸附的选择性差，再生时对设备的要求较高，且再生后吸附能力下降，因此，很少利用活性炭进行废水处理。由于大孔吸附树脂的分子上可以加入活性基团，与被吸附的物质发生化学作用，故选择性较好，再生也比较容易，在化工生产废水，尤其是含酚废水的处理方面有一定的应用。当前，大孔吸附树脂除酚的研究主要集中在吸附和脱附条件的优化、吸附机理的探讨方面，以期达到较高的社会经济效益。

（3）溶剂萃取法　溶剂萃取是一种重要的化工单元操作，它是利用溶质在两种互不相溶（或部分相溶）的液相之间分配的不同来实现液体混合物分离的。溶剂萃取可以根据分离对象及要求，选择适当的萃取剂和流程，具有适应性强和分离效果好等优点。溶剂萃取通常在常温或较低温度下进行，能耗比较低，易于实现连续化操作。溶剂萃取法是一种常见的有机废水处理方法。

溶剂萃取一般可分为物理萃取和化学萃取两大类。物理萃取是基本上不涉及化学反应的物质传递过程，它利用溶质在两种互不相溶的液相中不同的分配关系将其分离开来。依据“相似相溶”规则，在不形成化合物的条件下，溶质与溶剂的分子大小与组成结构愈相似，它们之间的相互溶解度就愈大。物理萃取过程一般适合于

回收和处理亲油性较强的溶质体系。与物理萃取方法不同，对于许多液-液萃取体系，多伴有化学反应，即存在着溶质与溶剂之间的化学作用。这类伴有化学反应的过程一般称作化学萃取。 20 世纪 80 年代初，C. J. King 等提出了基于可逆络合反应的分离方法[6,7]. 在基于可逆络合反应的萃取工艺中，溶液中的待分离组分与含有络合剂的萃取溶剂接触，络合剂与待分离溶质反应生成络合物，并使其转移至萃取相内，达到分离的目的。第二步则是逆向反应，使萃取溶剂再生，溶质回收。络合萃取方法为提高高浓度有机废水的一次处理水平提供了可能的途径。

（4）膜分离法　膜分离技术是近三十年来发展较为显著的一种新型的分离技术，包括反渗透、电渗析、微滤、超滤等膜分离技术和液膜分离技术。膜分离为一物理过程，不需加入化学试剂，可避免分离过程中有效成分的变质。利用膜分离技术对有机废水进行有效治理的同时，还可以回收有价值组分。有资料报道，用膜法回收的有用成分的售价，高于其回收费用。利用膜分离技术对有机废水进行治理已引起了国内外学者的极大兴趣，膜技术已经在印染、造纸等废水的治理中得到应用。膜分离的难点在于膜的堵塞、溶胀、传质通量小等。对于工业废水的治理而言，在进行膜分离前需要去除水中的固体颗粒物。液膜分离技术可分为支撑液膜和乳状液膜。支撑液膜就是把液体置于载体之上而形成的液膜。研究表明，液膜分离技术对水中的酚、氨有较好的去除效果。液膜分离的困难在于乳状液的稳定性及破乳的困难。

（5）超声波法　超声波是一种不同于光和热的能量形式。它是利用波的压缩和扩张，在水中形成微小的气泡，由于波的压缩而在气泡中产生瞬时高压和高温，使得蒸气中有 OH 自由基生成。该自由基的氧化性极强，可以将有机物分子破碎成小分子可降解物质。超声破碎水溶液中氯酚的研究表明，在酸性条件下， 2-氯酚在超声波作用下可以迅速分解。利用超声技术处理水溶液中的酚类化合物、染料及农药的研究也多有报道。超声技术的能耗较大，噪声严重，处理大量的废水是否经济尚需进一步研究。

（6）光降解法　光降解法是在氧化钛作为催化剂的条件下，利用紫外光照射，将难降解有机物分解为小分子的方法。光催化降解有机磷农药的研究结果表明[8]，在 375W 中压汞灯照射 60min 后，0.65×10^{-4} mol/L 的久效磷可以完全降解为 PO_4^{3-}，加入微量的 Fe^{3+} 和 H_2O_2 可以提高降解速率。光降解法对设备的材质要求较高，且处理过程中存在催化剂流失问题，该技术还处于研究开发阶段。

（7）水解法　水解法就是利用部分难降解有机物在酸性或碱性条件下不稳定的性质，通过调节废水的 pH 值，使难降解有机物分解的方法。研究表明，有机磷农药废水经碱解后，COD 值无明显变化，而生物降解性能却有较大提高，经稀释后可以进行生物处理。该技术只能作为生物处理前的预处理技术。水解法的不足在于酸碱的消耗大、水解后因需进一步稀释而浪费了大量水。

（8）化学氧化法　由于氧化剂 O_3、H_2O_2 等可以把有机物彻底氧化为无机小分子 CO_2 和 H_2O，因此，利用化学氧化法处理难降解有机物已日益受到有关学者的关注。氧化剂附以紫外光照射降解难降解有机物的研究也多见报道。化学氧化法需要的氧化剂量大，处理费用很高。而且对于浓度较高的有机废水，往往在进行氧化之前要进行稀释。

湿式氧化法是近三十年来发展起来的处理有机废水的技术，被认为是一种有前途的末端治理技术。这项技术是在氧的存在下，通过高温和高压将有机物彻底氧化分解，从而达到废水处理的目的。沈阳化工研究院进行了甲基 1605、杀螟松的中间体甲基氯化物废水中压湿式氧化-生物降解的研究[9]，结果良好。超临界水氧化技术[10]利用水在超临界状态下的特殊物理化学性质，使本来在液相中的有机物和气相氧间发生的反应转化为在超临界水中的单相反应，同时，由于 OH 自由基的形成，使得反应迅速而彻底。然而，该技术对反应釜的腐蚀严重，其经济性尚需进一步探讨。

1.3.3　物化法与生物处理耦合

许多研究者进行了将物理化学处理技术和生物处理技术耦合的

研究，以降低有机物废水的处理费用。Karrer 等[11]设计了氧化-生物降解-氧化-生物降解交替进行的工艺。胡克源等进行了湿式氧化生物氧化两步法处理有机磷农药生产废水的研究[12]。对氯代酚、硝基酚和氨基酚的研究表明[13]，初步氧化可以显著增强氯代酚、硝基酚的生物降解性能，而对氨基酚的初步氧化却降低了其生物降解性能。在应用氧化-生物处理工艺时，不能把难降解有机物的去除率作为单一的评价标准，必须同时考虑处理后废水的生物降解性，把氧化和生物处理作为一个整体过程来考虑。

总之，研究者们已经开发了多种治理有机废水的方法。其中，溶剂萃取法不仅具有设备投资少、占地面积小、操作简便、能耗低、有丰富的工业运行经验等优点，而且主要污染物能有效回收利用。因此，溶剂萃取法正在广泛被用来处理各种有机废水。溶剂萃取法的主要缺点是溶剂损失和由此而引起的二次污染。溶剂萃取法适合于回收和处理高浓度难降解有机工业废水以及分离具有高分配系数的溶质体系，如含酚废水，含有机磷、含氮类废水，有机磺酸类废水，有机羧酸类废水等。随着络合萃取技术、双溶剂萃取技术和萃取置换-生物降解耦合工艺技术的研究开发和强化，将为有机废水处理提供更为有效的途径[14]。

随着社会经济的发展，人类越来越意识到，我们在征服和改造自然的同时，也破坏了我们的生存环境。鉴于人类面临的十大环境污染问题中的绝大多数都与化学物质尤其是有机物的污染直接有关，有机物废水的治理已经引起了科学工作者的高度重视。寻找经济有效的处理有机物废水的技术是科学工作者尤其是化学化工科研人员的一项重要任务。

参 考 文 献

1 中国环境优先监测研究课题组．环境优先污染物．北京：中国环境科学出版社，1989

2 张芳西．含酚废水的处理与利用．北京：化学工业出版社，1983

3 中国环境年鉴编委会．中国环境年鉴 1998. 北京：中国环境年鉴社，1998

4 王倩如．化工环保．1995，15 (4)：205～210

5 **黄锦霞化工环保**．1987，l7（1）：7～10
6 Kıng C J. Handbook of Separatıon Process Technology（Chap. 15）. New York：John Wıley&Sons，1987
7 **戴猷元，杨义燕，徐丽莲．化工进展**．1991，（1）：30～34
8 **陈士夫．环境科学研究**．1996，9（1）：52～55
9 **朱伟．化工环保**．1992，12（6）：336～340
10 Gopalan S，Savage P E. AIChE J. 1995，41（8）：1864～1873
11 Karrer N J. Water Research. 1997，31（5）：1013～1020
12 **胡克源．环境化学**．1990，9（3）：13～19
13 Uraıg D A. Water Research. 1997，31（10）：2655～2663
14 **张瑾，戴猷元．现代化工**．2001，21（7）：49～52

µÚ¶þÕÂ¡¡¡ÈÜ¼ÁÝÍÈ¡»ù±¾Ô-Àí

ÈÜ¼ÁÝÍÈ¡ÓÖÆÆÒº-ÒºÝÍÈ¡¡£ ËüÊÇÒÀ¾Ýý ·ÖÀëÈÜÖÊÔÚÁ½çö »ù±¾ÉÏ »¥²» Ïà ÈÜµÄÒºÏà £¨ ÁÏÒºÏà ºÍ ÝÍÈ¡Ïà £©¼äÖÅäµÄ²î ÒìÀ´ÊµÏÖ´« ÖËÖÀë µÄ¡£ »»¾à»° ËµÍ£¬ÊµÏÖÒº-ÒºÝÍÈ¡¹ý ³Ì £¬½øÐÐ½Ó¥ µÄÁ½ÖØÒºÏå ±ØÐëÊÇ »¥²» Ïà ÈÜµÄ£¬»òÕß æÔÚ»ã¹» ·¶Î§ µÄÁ½Ïà ÇøÓò£´ý ·ÖÀëÈÜÖÊÓ›ÒºÏà £¨ ÁÏÒºÏà £©×ªÈëÁÒ›ÒºÏà £¨ ÝÍÈ¡Ïà £©£¬ÊµÏÖ´« ÖÊ£±¾ÕÂ¼ò²½ÉÜÖÅä ³£ÊýÍ ·ÖÅäµÊý¡¢ÝÍÈ¡ÂÊ¡¢Ïà ±È¡¢ÝÍÈ¡·ÖÀëÒòÊýÍ ÝÍÈ¡Ïà Æ¾Ý µÈÜ ¼ÁÝÍÈ¡¹ý ³Ì ÖÐµÄ»ù±¾Å Äî ºÍ »ù±¾Ô-Àí¡£

2. 1 ÈÜ¼ÁÝÍÈ¡ ÖÐµÄ»ù±¾Å Äî

2. 1. 1 ·ÖÅäÊ£ÊýÍ ·ÖÅäµÊý

1891 Äê Nernst Ìá ³ö ÁËÓÐÃûµÄ·ÖÅä¶¨ ÂÉ¬²û Ã÷Òº-Òº·ÖÅäÆ¾Ý ¹Ø Ïµ ¡£ Nernst ¶¨ ÂÉµÄ»ù±¾ÜÈÝÊÇº µ±Ä³ Ò›ÈÜÖÊÜ½âÔÚÁ½çö »¥²» »ì ÈÜ µÄÈÜ¼ÁÖÐÊ±¬ÈðÈÜÖÊÔÚÁ½Ïà ÖÐµÄ·Ö×Ó´ Ì¬ Ïà Í¬ £¬ÔÚø¶¨ µÄÎÂ ¶ÈÏÂ £¬ µ±Á½Ïà ½Ó¥´ï µ½Æ¾Ý ºó £¬ÈÜÖÊÔÚÁ½Ïà ÖÐµÄÆ¾Ý Å¨¶È µÄ±ÈÖµ ÒªÊ Êý£¬ÇÒ» ËæÈÜÖÊ¨¶È µÄ±ä»¯¶ø¸Ä±ä¡£ÕâÒ»Æ¾Ý ¹Ø Ïµ ¿É±íÊ¾Î ª£º

$$\Lambda = \frac{[A]_{(o)}}{[A]_{(w)}} \qquad (2\text{-}1)$$

Ê½ÖÐΛ Îª Nernst ·ÖÅä³£Êý£»$[A]_{(w)}$，$[A]_{(o)}$·Ö±ð±íÊ¾±»ÝÍÈ¡×é·Ö A ÔÚÙ›Ïà £¨ ÈçÁÏÒºÏà £©ºÍ ÁÍÒ›Ïà £¨ ÈçÝÍÈ¡Ïà £©ÖÐÐï µ½Æ¾Ý Ê±µÄ¨ ¶È¡£ ÒÒóµÄÊµÑéÑÐ¾¿½åû ±í Ã÷£¬Âú×ã Nernst ¶¨ ÂÉ£¬±£³Ö Λ Îª ³£ Êý µÄÕõ ¼¸öÊÇ±»ÝÍÈ¡×é·ÖÔÚÁ½Ïà ÄÚµÄ æÔÚ›Ì¬ Ïà Í¬ £¬¶øÇÒ¾¡ ÓÛ¡ ÈÜÒº ×´Ì¬ ¡£ ÀýÈç£¬äåÔÚË®Í ËÄÂÈ»¯Ì¼ÖÐÖÄä£¬µ±äåµÄÅ¨¶ÈºÜµÍ Ê±Âú×ã Nernst ¶¨ ÂÉ£¬Λ Ô¼ ¡£ Êµ¼ÊÏ£¬±»ÝÍÈ¡×é·ÖÔÚÁ½Ïà ÄÚµÄ æÔ›´ Ì¬ Ïà Í¬ ¼°¦ ÓÚµÍ Å¨¶È×´ Ì¬ µÄÇ°Ìá Ìõ ¼¶¶ÔÓÚó ¶àÊýÍÈ¡ÌåÏµ ºÍ ÝÍÈ¡¹ý ³Ì ¶øÑÔ£¬íù íù ÊÇ» ³ÉÁ¢µÄ¡£ Ò»Ãæ£¬ÔÚ´ ÔÚµÄÝÍÈ¡Ìåϵ ÄÚ±»ÝÍÈ¡×é

A A

A_1, A_2, … A_n

distribution ratio

(o

w D

$$D=\frac{(\sum[A]_{(o)})}{(\sum[A]_{(w)})}=\frac{[A_1]_{(o)}+[A_2]_{(o)}+\cdots+[A_n]_{(o)}}{[A_1]_{(w)}+[A_2]_{(w)}+\cdots+[A_n]_{(w)}} \quad (2\text{-}2)$$

$D=\Lambda$

$D\neq\Lambda$

D

$D=0$

$D=\infty$

D

萃取的“摆动效应”。利用萃取的“摆动效应”就可以控制一定的条件使被萃取物质尽可能多地从料液相转入萃取相，实现萃取过程。反之，也可以通过改变条件使被萃取物质从萃取相进入到反萃相，完成反萃取过程，实现有价值物质的分离、富集和萃取剂的再生。

2.1.2 萃取率

萃取率表示萃取过程中被萃取物质由料液相转入萃取相的量占被萃取物质在原始料液相中的总量的百分比，它代表萃取分离的完全程度。萃取率 ρ（%）的计算公式为：

$$\rho=\frac{\text{萃取相中被萃取物质的量}}{\text{原始料液相中被萃取物质的总量}}\times 100\% \tag{2-3}$$

对于两个互不相溶液相的一次接触萃取平衡过程，若料液相体积为 L m³，萃取相体积为 V m³，则分配系数和萃取率之间的关系可用式（2-4）表示：

$$\rho=\frac{D\dfrac{V}{L}}{1+D\dfrac{V}{L}}\times 100\% \tag{2-4}$$

2.1.3 相比和萃取因子

对于间歇萃取过程，萃取相体积（V）和料液相体积（L）之比称为相比（phase ratio）；对于连续萃取过程，萃取相体积流量（m³/s 和料液相体积流量（m³/s）之比也称为相比或两相流比。相比用 R 表示：

$$R=\frac{V}{L} \tag{2-5}$$

当相比 $R=1$ 时，两个互不相溶液相的一次接触萃取平衡过程的萃取率为：

$$\rho=\frac{D}{D+1}\times 100\% \tag{2-6}$$

从式（2-4）～式（2-6）分析，分配系数 D 越大，萃取率就越高。D 值的大小是由被萃取物质本身的性质及萃取剂等多种因素

决定的。相比越大，即萃取剂的相对用量越多，萃取率也就越高，这是由操作条件决定的。因此，为了提高萃取率 ρ，寻找合适的萃取剂和确定最佳工艺操作条件是十分重要的。

为了分析计算的方便，通常将分配系数 D 值和相比 R 的乘积定义为萃取因子 ε：

$$\varepsilon = DR = D\frac{V}{L} \tag{2-7}$$

萃取因子表示被萃取物质在两相间达到分配平衡时在萃取相中的量与在料液相中的量之比，也有“质量分配系数”之称。萃取因子在萃取过程计算中经常应用。

2.1.4 萃取分离因数

通常情况下，萃取分离过程不只是要把某一组分从原料液中提取出来，而是要将料液相中的多个组分分离开来。以两种待分离物质的萃取分离为例，在一定条件下进行萃取分离时，两种待分离物质在两相间的萃取分配系数的比值，称为萃取分离因数（separation factor），常用 β 表示。若 A 和 B 分别表示两种待分离物质，则：

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} = \frac{[\sum A]_{(o)}[\sum B]_{(w)}}{[\sum A]_{(w)}[\sum B]_{(o)}} \tag{2-8}$$

萃取分离因数定量表示了某个萃取体系分离料液相中两种物质的难易程度。β值越大，分离效果越好，即萃取剂对某一物质的分离选择性越高。若 $D_A = D_B$，即 $\beta = 1$，表明利用该萃取体系完全不能把 A、B 两种物质分离开。通常情况下，把易萃取物质的分配系数 D_A 放在萃取分离因数表达式的分子位置，而把难萃取物质的分配系数 D_B 放在分母位置，所以 $\beta \geqslant 1$。

2.1.5 萃取平衡线

从本质上说，萃取过程是一个由多种组分构成的两相平衡过程。研究这一过程的相平衡，为萃取工艺和设备的设计提供必要的基础数据，是十分重要的。由于液-液萃取体系至少涉及 3 个组分，实验测定的平衡分配数据一般采用三元相图表示，既可用等边三角

形坐标相图，也可用直角三角形坐标相图。在很多物理化学和化工原理的书中对相图的原理和作图法均有叙述，故此处不再重复。由于本书内容集中于有机废水的萃取处理技术，选择的溶剂萃取体系一般均为两个基本上互不相溶的液相体系，以防止萃取溶剂流失、二次污染或加重残液脱溶剂的负荷。因此，有关萃取平衡线的介绍主要集中于一般直角坐标的 McCabe-Thiele 图。

被萃取组分的两相平衡关系可以用一般直角坐标（McCabe-Thiele 图）表示。直角坐标中的横坐标表示被萃取组分 i 在料液相中的平衡浓度 x_i，直角坐标中的纵坐标表示被萃取组分 i 在萃取相中的平衡浓度 y_i，浓度单位可以是质量分数或摩尔分数。对于两相互不相溶（或基本上互不相溶）的体系，也可以采用其他浓度表示方法（如摩尔浓度）。

首先是在一定温度下通过实验测定一系列萃取平衡时的两相溶质浓度，根据其中一组实验数据，可以确定直角坐标图中相应的纵坐标和横坐标的数值直角坐标平面上的相应点就表示一个平衡点，把一系列处于平衡状态的两相溶质浓度值标绘到直角坐标图上得到一系列平衡点，连接平衡点可以得出相应的萃取平衡分配曲线，即萃取平衡线，也称作萃取等温线，如图 2-1 所示。在一般情况下，直角坐标图上表示的萃取平衡线是一条曲线。当分配系数 D 为常数时，萃取平衡线为一条直线。对于不互溶或基本上不互溶的两相萃取体系用直角坐标图表示平衡关系比较方便，其广泛地应用于萃取过程的化工计算中。

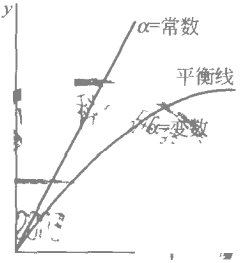


图 2-1 萃取平衡线

2.1.6 物理萃取与化学萃取

从萃取机理分析，液-液萃取过程可以分为简单分子萃取、中性溶剂化络合萃取、酸性络合萃取、离子对缔合萃取和协同萃取等 5 个类型。如果按照萃取过程中萃取剂和待分离物质之间是否发生

化学反应来分类，萃取分离可以分为物理萃取和化学萃取两大类。

物理萃取是基本上不涉及化学反应的物质传递过程。它利用溶质在两种互不相溶的液相中不同的分配关系将其分离开来。依据“相似相溶”规则，在不形成化合物的条件下，两种物质的分子大小与组成结构越相似，它们之间的相互溶解度就越大。选择物理萃取的萃取剂往往首先要依靠这一原则。物理萃取过程比较适合于回收和处理亲油性较强的溶质体系，如含氮、含磷类有机农药废水、除草剂生产废水以及硝基苯类废水等。物理萃取对于极性有机物稀溶液的分离常常是不理想的。选择分配系数大的溶剂作萃取剂时，该溶剂在水中的溶解度也大。这无疑会在工艺过程中带来较大量的溶剂流失、二次污染或加重残液脱溶剂的负荷。

许多液-液萃取体系，其过程伴有化学反应，即存在溶质与萃取剂之间的化学作用。这类伴有化学反应的传质过程，一般称作化学萃取。基于可逆络合反应的萃取分离方法（简称络合萃取法）对于极性有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性。在这类工艺过程中，稀溶液中待分离溶质与含有络合剂的萃取溶剂相接触，络合剂与待分离溶质反应形成络合物，并使其转移至萃取相内。第二步则是进行逆向反应使溶质得以回收，萃取溶剂循环使用。近年来，络合萃取法的研究工作，已经成为化工分离技术开发的一个重要方面。

2.2 物理萃取

2.2.1 物理萃取相平衡

根据热力学基本原理，在等温等压的条件下，当两相达到平衡时，体系中 Gibbs 自由能变化应为零，即

$$\mathrm{d}G=0 \tag{2-9}$$

按照 Gibbs-Duhem 定律，可以得出：

$$\sum n_i \mathrm{d}\mu_i=0 \tag{2-10}$$

式中，n_i 是体系中组分 i 的物质的量含量；μ_i 是组分 i 的化学位。由式（2-9）和式（2-10），很容易导出：

$$\sum \mu_i \mathrm{d}n_i = 0 \tag{2-11}$$

在物理萃取体系中，被分离物质与萃取剂之间没有化学反应发生，且被萃取物质在两相中的形态相同，因此

$$-\mathrm{d}n_{i(w)} = \mathrm{d}n_{i(o)} \tag{2-12}$$

所以，存在如下关系：

$$\mu_{i(w)} = \mu_{i(o)} \tag{2-13}$$

式（2-13）中的 $\mu_{i(w)}$ 和 $\mu_{i(o)}$ 分别表示被萃取溶质 i 在料液相和萃取相中的化学位。化学位与溶质活度 a 的关系为：

$$\begin{aligned} \mu_{i(w)} &= \mu^0_{i(w)} + RT\ln a_{i(w)} \\ \mu_{i(o)} &= \mu^0_{i(o)} + RT\ln a_{i(o)} \end{aligned} \tag{2-14}$$

式（2-14）中的 $\mu^0_{i(w)}$ 和 $\mu^0_{i(o)}$ 分别为被萃取溶质 i 在料液相和萃取相中的标准化学位；R 为气体常数；T 为热力学温度（K）。由于被萃取溶质在两相中的形态一致，故有 $\mu^0_{i(w)} = \mu^0_{i(o)}$。由式（2-13）和式（2-14）可以知道被萃取溶质在两相中的活度应当相等。

$$a_{i(w)} = a_{i(o)} \tag{2-15}$$

故萃取热力学平衡常数为：

$$K_{ai} = \frac{a_{i(o)}}{a_{i(w)}} = 1 \tag{2-16}$$

由活度的定义可知 $a_i = x_i f_i$，其中 x_i 为摩尔分数；f_i 为活度系数（以摩尔分数为浓度标度）。所以，由式（2-16）应有：

$$x_{i(w)} f_{i(w)} = x_{i(o)} f_{i(o)} \tag{2-17}$$

由于分配系数 D_i 等于被萃取溶质 i 在两相中平衡浓度之比，因此

$$D_i = \frac{x_{i(o)}}{x_{i(w)}} = \frac{f_{i(w)}}{f_{i(o)}} \tag{2-18}$$

由此可见，在物理萃取中，分配系数可以直接由被萃取溶质在两相中活度系数的计算得到。在热力学中，习惯上对非电解质溶液采用摩尔分数 x 为浓度单位，以 f 表示活度系数，以纯态为参考值。如果采用其他的浓度标度和与其相对应的活度系数，浓度标度和活度系数间的转换公式可参考有关文献。