




《分离工程》

第13讲 液液萃取

漆志文


德国马普学会过程强化技术伙伴研究团队
化学工程联合国家重点实验室
华东理工大学
zwqi@ecust.edu.cn



本课提纲

- 萃取概述
- 萃取过程的基本原理
- 萃取设备

2

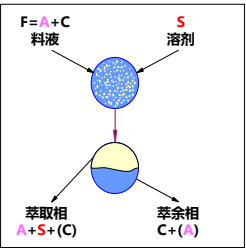


1. 萃取概述

原理：溶质A在载体C和溶剂S中的溶解度差异
【原料中A和其他组分C在溶剂S中的溶解度差异】


工艺：考虑溶质的分配平衡
+分离要求

- 单级萃取
- 多级逆流萃取



萃取相 E - Extract
萃余相 R - Raffinate

3



液液相平衡 (Liquid-Liquid Equilibrium, LLE)

平衡时，溶质在两相中的化学位相等：

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}$$
$$\mu_i^I = (\mu_i^0)^I + RT \ln(\gamma_i^I x_i^I)$$
$$\mu_i^{II} = (\mu_i^0)^{II} + RT \ln(\gamma_i^{II} x_i^{II})$$

平衡两相的标准态相同：
 $(\mu_i^0)^I = (\mu_i^0)^{II}$

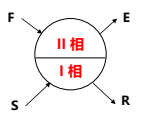
$\Rightarrow \gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II}$

分配系数


$$(K_A)_D = \frac{x_A^I}{x_A^{II}}, (K_C)_D = \frac{x_C^I}{x_C^{II}}$$

选择性系数

$$\beta_{AC} = \frac{(K_A)_D}{(K_C)_D} = \frac{(x_A^I/x_A^{II})}{(x_C^I/x_C^{II})}$$



4



萃取的物系特点及工艺开发方法


物系特点

- 高沸点、低浓度物质；
- 沸点相近、共沸物系；
- 热敏性物质；
- 依据化学性质的分离。

工艺开发方法

- 分离目标选择萃取剂；
- 萃取相平衡数据；
- 萃取工艺路线和条件；
- 萃取设备，尺寸设计。

5



萃取的研究和应用

- 罗马时代，工匠们采用熔融的铅为溶剂从熔融的铜中分离金和银，再用硫选择性溶解银，分别得到金和银；
- 二战期间，对²³⁵U、²³⁸U、²³⁹Pu等放射性元素的萃取提取，推动萃取技术走向了大规模的工业应用；
- 深层发酵与提取技术使青霉素的大规模低成本生产得以实现，是二十世纪医药工业重要的技术进步之一。

- 工艺研究 - 萃取剂 + 分离工艺；
- 设备研发 - 无机械作用、有机机械作用、外场力等设备。

6



萃取技术应用

- 炼油和石化工业中石油馏分的分离和精制，如烷烃和芳烃的分离、润滑油精制等；
- 食用色拉油生产中，用有机溶剂提取食用油；
- 湿法冶金，铀、钍、钷等放射性元素、稀土、铜等有色金属、金等贵金属的分离和提取；
- 磷和硼等无机资源的提取和净化；
- 锂盐提取；
- 医药工业中多种抗生素和生物碱的分离提取；
- 食品工业中有机酸等的分离和净化；
- 环保处理中有害物质的脱除等。

7



萃取剂

物理萃取：溶剂本身对要分离的组分有较高溶解能力，萃取剂与溶质间不发生化学反应。

化学萃取：萃取剂与溶质间通过**选择性化学反应**，生成复合物子而实现萃取。萃取剂往往粘度大，需要溶解在煤油等低粘度的稀释剂中。

萃取性能

- 高选择性；
- 高萃取容量；
- 与原溶剂互溶低。

物性参数

- 密度差较大；
- 界面张力适中；
- 粘度较低。

其他因素：稳定性好，对设备无腐蚀；易于回收；毒性小；环境污染性小

8



2. 萃取过程的严格计算

平衡级分离过程的严格算法，用于**精馏、吸收和萃取过程**，无本质差异

M — mass balance

E — equilibrium relations

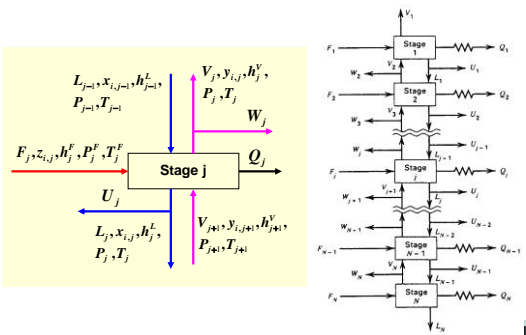
S — summation equations

H — enthalpy balance

9



萃取过程模型



10



MESH方程

M方程 $M_{ij} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0$

E方程 $E_{ij} = y_{i,j} - K_{ij}x_{i,j} = 0$

S方程 $Sy_{ij} = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1 = 0$

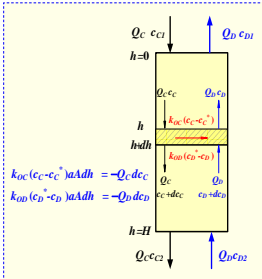
$$Sx_{ij} = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1 = 0$$

M方程 $H_j = L_{j-1}h_{j-1}^L + V_{j+1}h_{j+1}^V + F_jh_j^F - (L_j + U_j)h_j^L - (V_j + W_j)h_j^V - Q_j = 0$

11



3. 传质单元数计算塔高 (活塞流)



$$H = \frac{Q_c}{k_{oc}aA} \int_{c_{c2}}^{c_{c1}} \frac{dc_c}{c_c - c_c^*} = HTU_{oc} \cdot NTU_{oc}$$

$$HTU_{oc} = \frac{Q_c}{k_{oc}aA} = \frac{U_c}{k_{oc}a}$$

$$NTU_{oc} = \int_{c_{c2}}^{c_{c1}} \frac{dc_c}{c_c - c_c^*}$$

$$H = \frac{Q_d}{k_{od}aA} \int_{c_{d1}}^{c_{d2}} \frac{dc_d}{c_d - c_d^*} = HTU_{od} \cdot NTU_{od}$$

12

4. 多级逆流萃取的图解计算法

F = 料液的质量流量

R_n = 离开第 n 级的萃余相流量

S = 溶剂的质量流量

$(y_i)_n$ = 离开第 n 级萃取相中 i 的质量分率

E_n = 离开第 n 级萃取相流量

$(x_i)_n$ = 离开第 n 级萃余相中 i 的质量分率

13

三元体系等温LLE相图

两种典型LLE相图类型

一对部分互溶组分

两对部分互溶组分

14

萃取进料组成范围

15

共轭曲线图解关联

16

平衡级数图解法 - Hunter和Nash法

物料衡算:

$$F + S = E_1 + R_N = M$$
$$\frac{S}{F} = \frac{FM}{SM}$$
$$\frac{FM}{SF} = \frac{S}{S + F}$$

乙二醇(A)-糠醛(S)-水(C)

$S/F = 0.4$, 对于 $(x_A)_{RN} = 0.025$

17

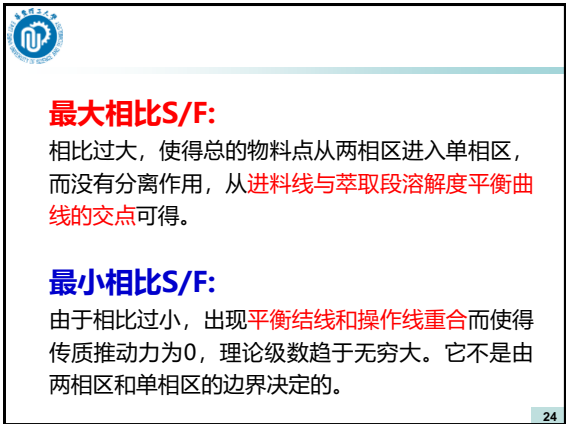
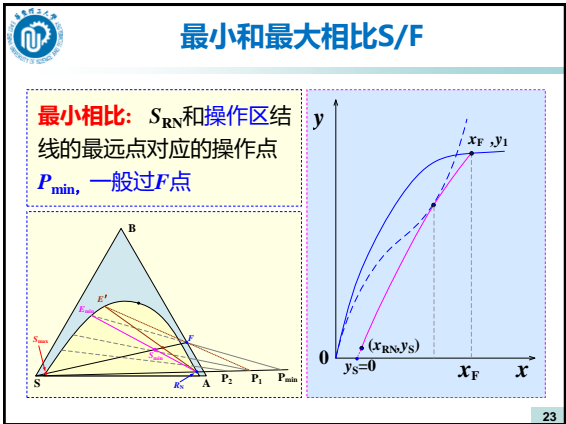
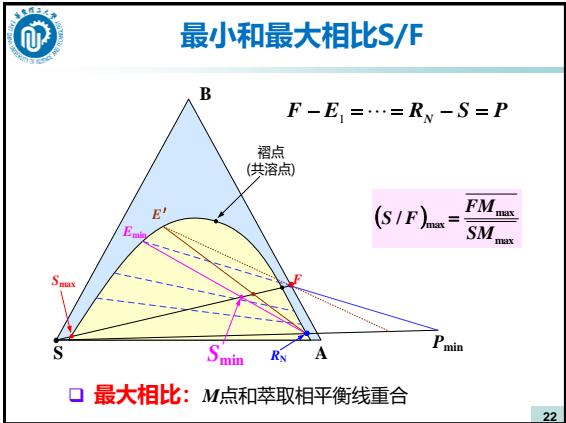
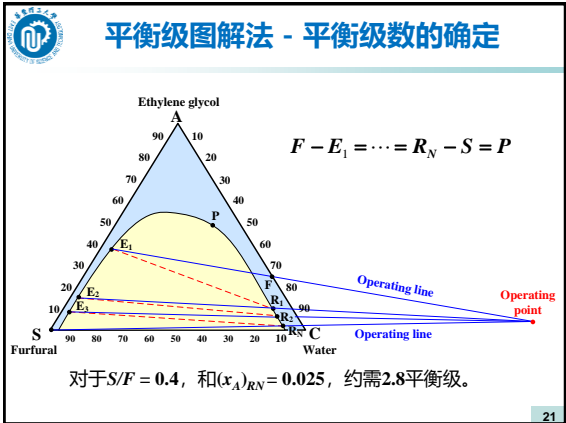
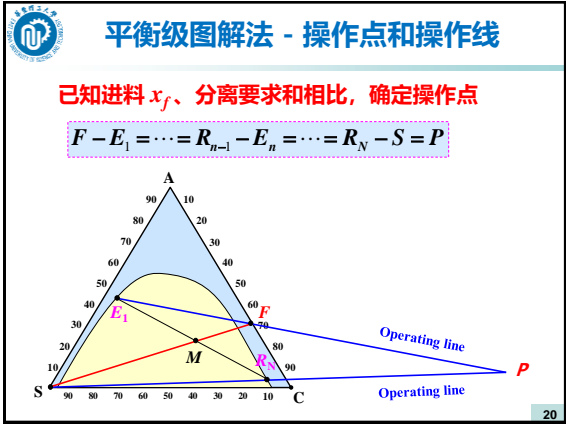
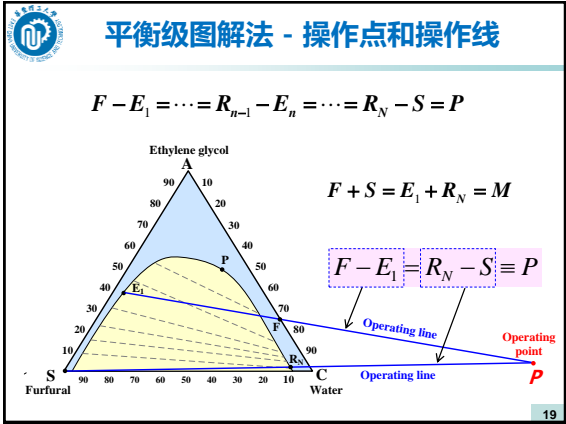
平衡级图解法 - 操作点和操作线


物料衡算 → 操作点和操作线

$$F - E_1 = \dots = R_{n-1} - E_n = \dots = R_N - S = P$$

(此处P不是褶点)

18





5. 萃取设备


根据操作形式和结构特点

- 混合澄清槽
- 萃取塔
 - 非机械搅拌：
喷淋塔、填料塔、筛板塔
 - 机械搅拌：
 - 旋转：转盘塔、带搅拌筛板塔
 - 振动：振动筛板塔
 - 脉冲：脉冲填料塔、脉冲筛板塔
- 离心萃取机

根据传质方式

- 分级接触
 - 混和澄清槽
 - 板式塔
 - 单级或多级离心萃取机
- 微分接触
 - 萃取塔
 - 离心萃取机


25



1. 萃取设备的选择

- 不同的萃取体系的**物性**（粘度、密度差和界面张力等）的变化范围很广，**分离要求**也不同。
- 类似于汽液接触设备萃取塔如**喷淋塔、填料塔、筛板塔**等，通常只能用在物系粘度很小、密度差较大、界面张力适中以及分离要求不是很高的场合。
- σ 较大、 $\Delta\rho$ 较小、 μ 较大的物系**，单靠重力不足于使一个液相很好地分散到另一个液相中，产生足够的传质相界面和湍动，需**外加机械能促进分散**（机械搅拌）或**两相分离**（离心）。

26



萃取设备要兼顾传质速率、液体破碎和聚并

传质速率

$$K_c = f(\text{Re}, \text{Sc}[\nu, D]) \quad N_A = g(K_c, A, \Delta C)$$

液体的破碎

韦伯数 We

$$We = \frac{\rho_L u_c d}{\sigma_L}$$


昂色格数 Oh

$$Oh = \frac{\mu_L}{\rho_L d \sigma_L}$$

临界韦伯数 We_c

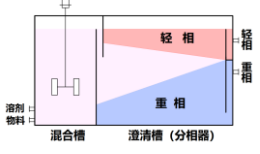
$$We_c = 12(1 + 1.077 Oh^{1.6})$$

27




2. 混合澄清槽 (Mixer-Settlers)

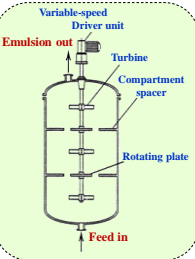
- 每个萃取级：混合室+澄清室
- 混和槽中，搅拌混合
- 澄清槽中，重力分相流出
- 接近于单个理论级的效果
- 分离要求：单级使用
多级串联使用



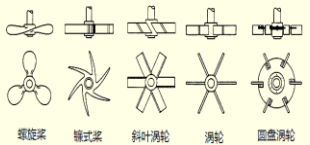
28



混和槽




搅拌器型式

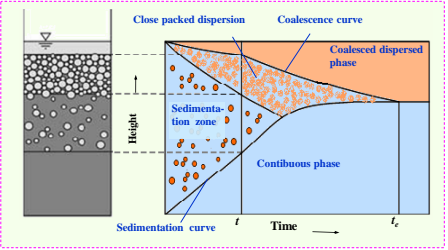


螺旋桨 锚式桨 斜叶涡轮 涡轮 圆盘涡轮

29



澄清槽



30



澄清槽

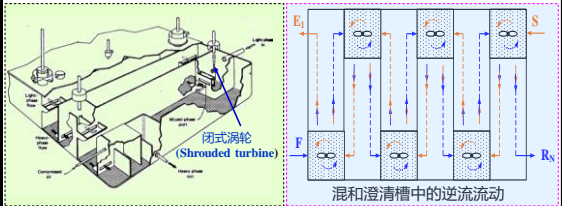
澄清效果对萃取过程影响至关重要

- 澄清效果不好时，萃余相中夹带有机溶剂(萃取液)微滴，使目标产物受到损失，且增加了溶剂损耗和溶剂回收成本；
 - 澄清分相效果不好，可能造成萃取相中夹带萃余液，给后处理操作带来困难。
- 足够的停留时间，是两相充分澄清分相的前提。

31



箱式多级混合澄清槽



32



混合澄清槽 — 应用场合

- 萃取级数很少时，如单级操作，简单易行。
- 级数很多时，几十甚至几百级，分离要求很精细，要求保证稳定的级效率。

缺点：

- 占地面积大；
- 动力消耗大（电机传动阻力）；
- 密闭性差：萃取剂挥发损失，污染环境

33



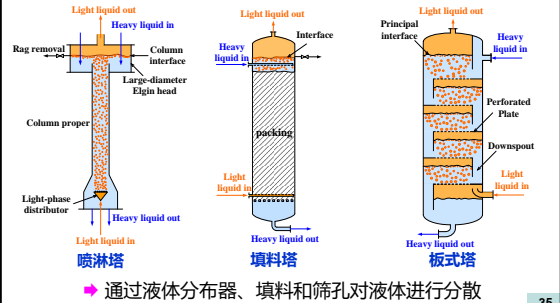
箱式混和澄清槽用于稀土萃取



34



3. 非机械萃取塔



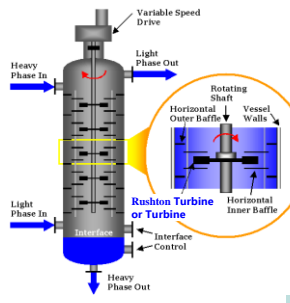
35



4. 机械搅拌塔

Scheibel 萃取塔

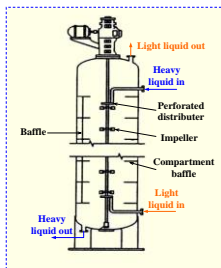
- 多隔室设置
- 平叶涡轮
- 环形挡板诱导液体流动



36



机械搅拌塔 - Oldshue-Rushton (Mixco) Column



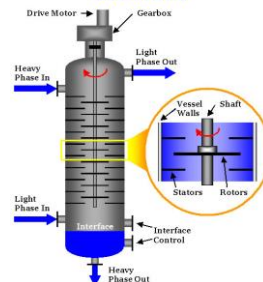
- 应用最广泛的萃取塔型
- 多隔室，等间距设置的定环和Rushton圆盘涡轮桨
- 强剪切作用，液滴分散充分；易形成细小液滴，降低操作通量。

37



机械搅拌塔 - 转盘塔

Rotating Disc Contactor RDC Column



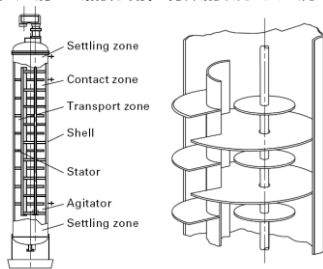
- 应用最广泛的萃取塔型
- 多隔室，等间距设置的定环和转盘
- 通过调整转盘的转速，可适应多种萃取体系对液滴不同的分散要求。

38



机械搅拌塔 - 偏心转盘塔 (by Micek)

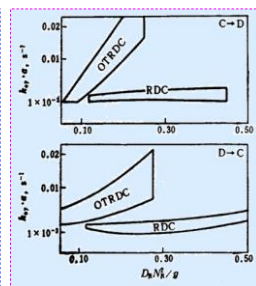
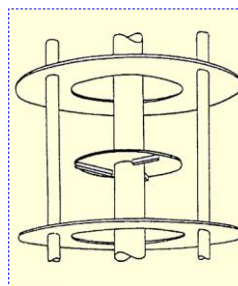
- 混合和澄清区域的分割，有效的减小了返混



39



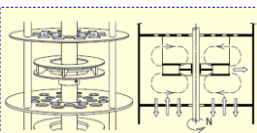
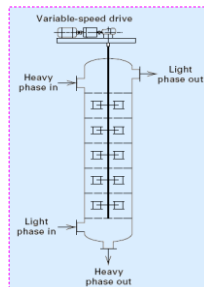
机械搅拌塔 - 开式涡轮转盘塔 (OTRDC, 苏元复)



40



机械搅拌塔-- Kühni塔

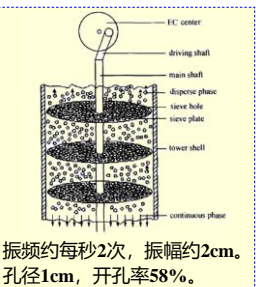
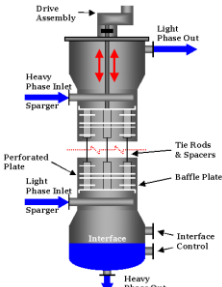


- 多孔板等间距隔室
- 闭式涡轮搅拌
- 有效分散、循环

41

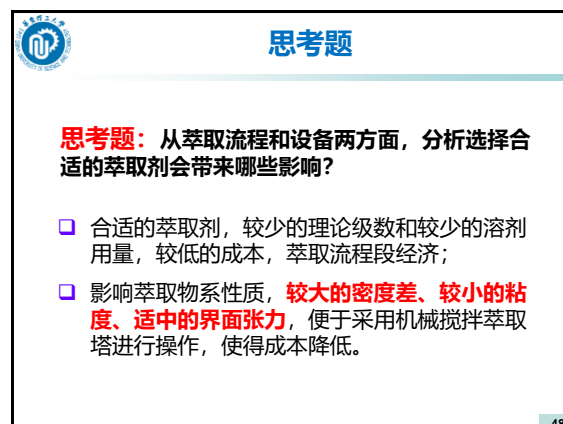
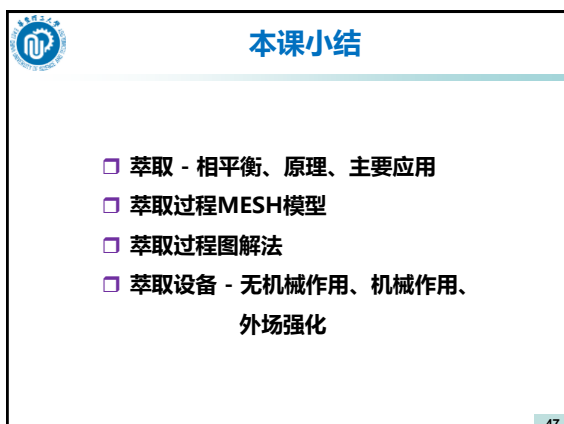
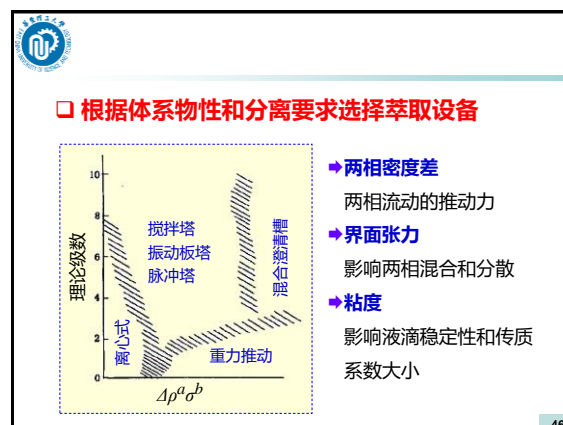
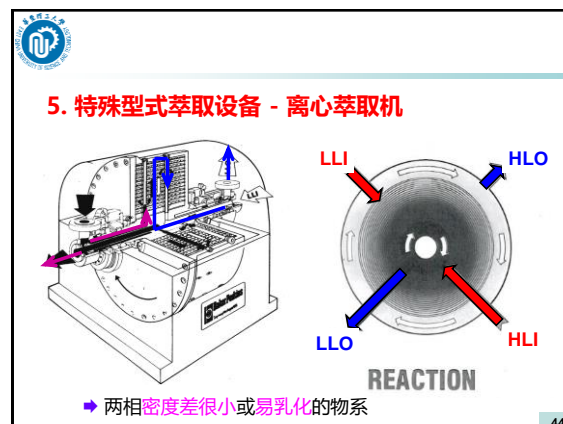
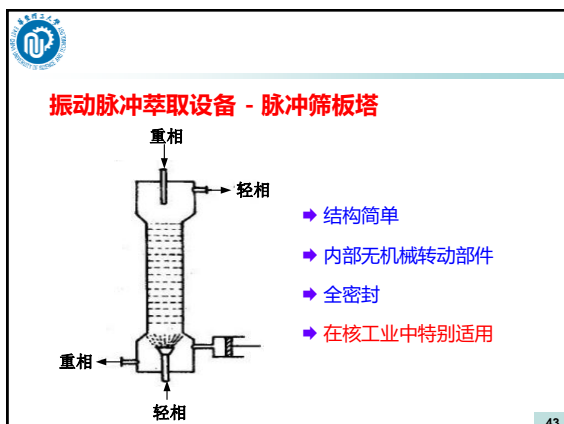



振动脉冲萃取设备 - Karr振动筛板塔



振频约每秒2次，振幅约2cm。
孔径1cm，开孔率58%。

42





本讲结束

49