

# 第11章 液液萃取

## 11.1 概述

### 11.1.1 液液萃取过程

#### 11.1.1.1 液液萃取的目的和依据

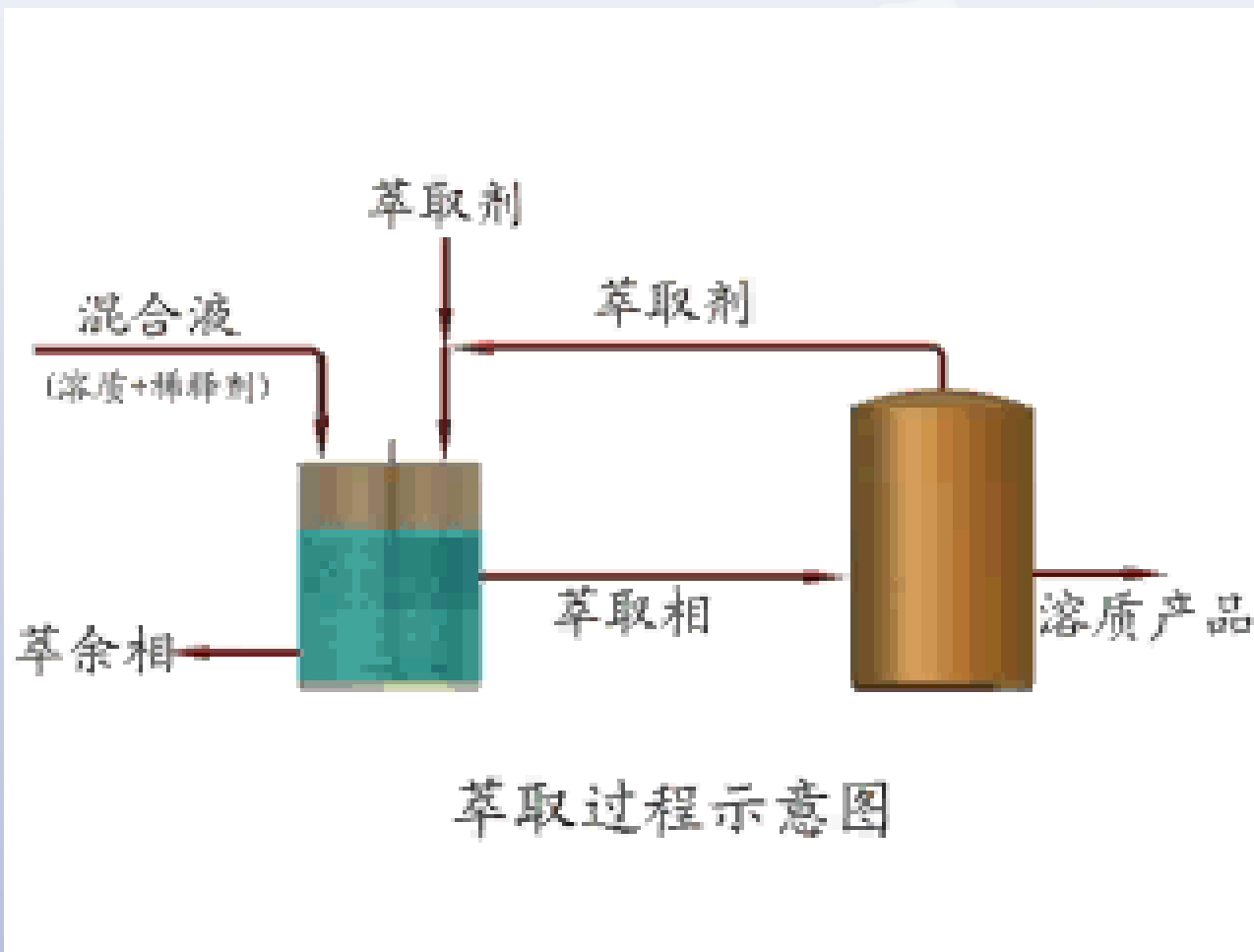
目的：液体混合物分离。

依据：液体混合物各组分

在某种溶剂中溶解度的差异。



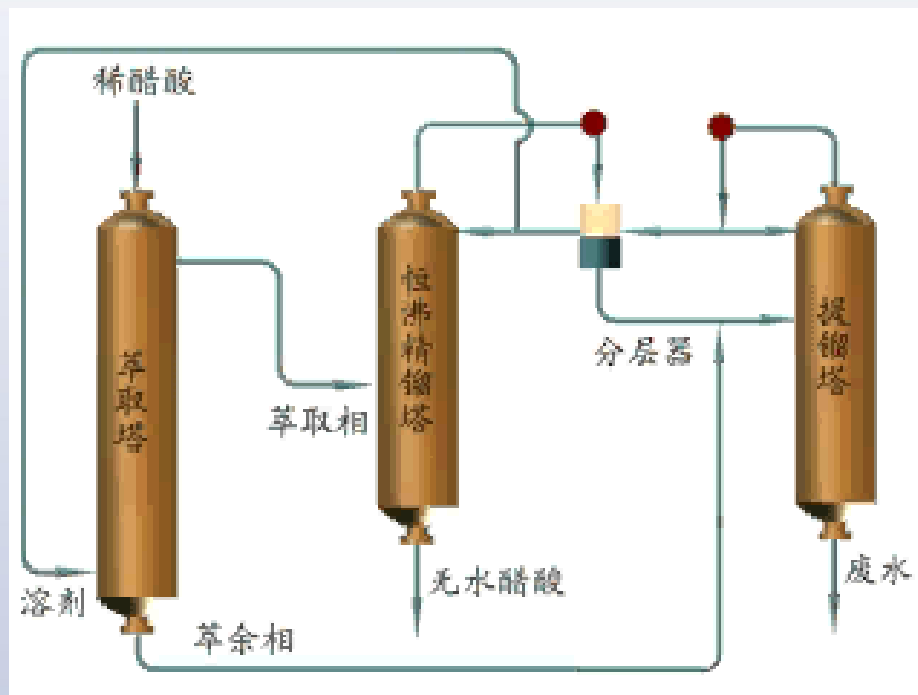
## 11.1.1.2 工业萃取过程



须解决的问题:

- (1) 选择一合适的萃取剂;
- (2) 提供优良的萃取设备;
- (3) 完成萃取相、萃余相的脱溶剂。

# 工业萃取过程（稀醋酸水溶液的分离）



萃取及恒沸精馏提浓醋酸流程

### 11.1.1.3 萃取过程的经济性

过程的经济性很大程度上取决于萃取剂的性质。

萃取剂的技术指标：

- (1) 溶解能力强；
- (2) 选择性高；
- (3) 与被分离组分A之间的相对挥发度要高；
- (4) 在混合液中的溶解度要小。

## 11.1.2 两相的接触方式

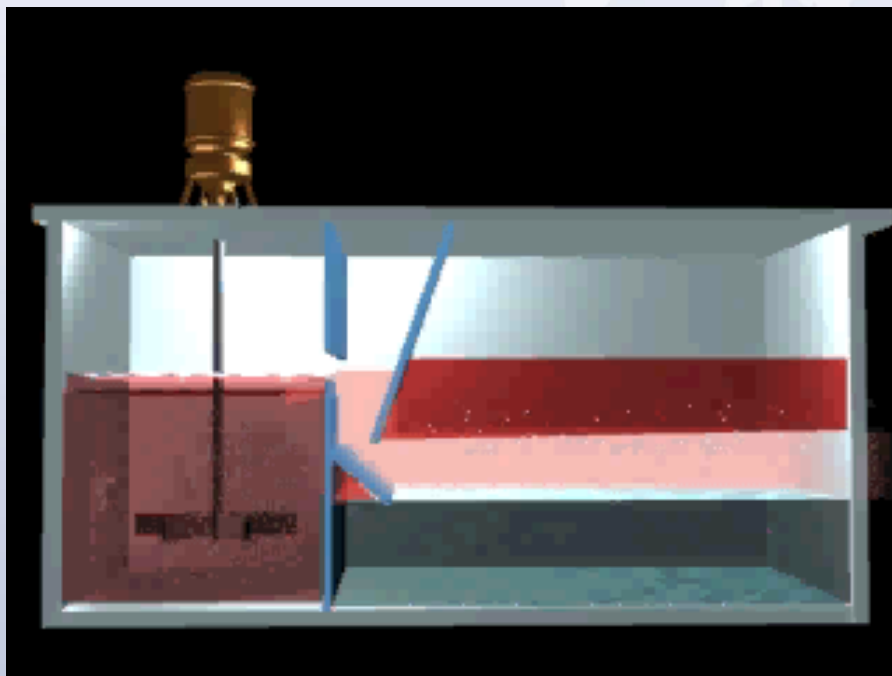
### 11.1.2.1 微分接触



喷洒萃取塔

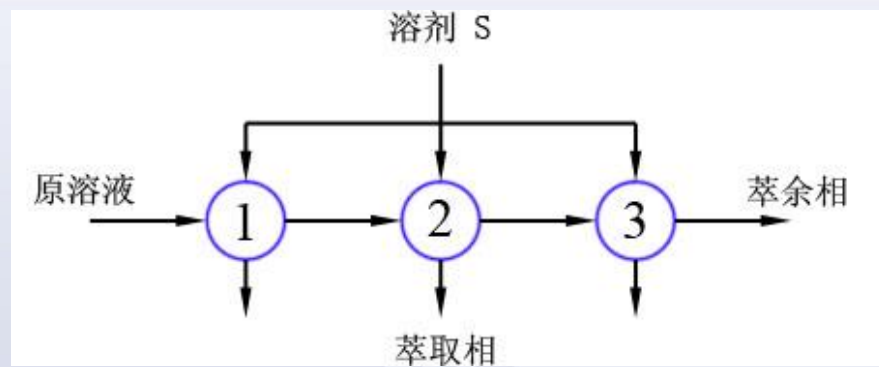
## 11.1.2.2 级式接触

### 单级连续萃取

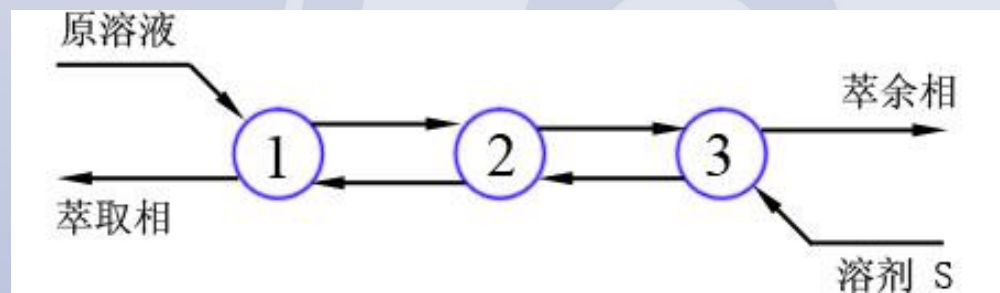


单级混合沉降槽

## 多级错流萃取



## 多级逆流萃取





## 11.2 液液萃取

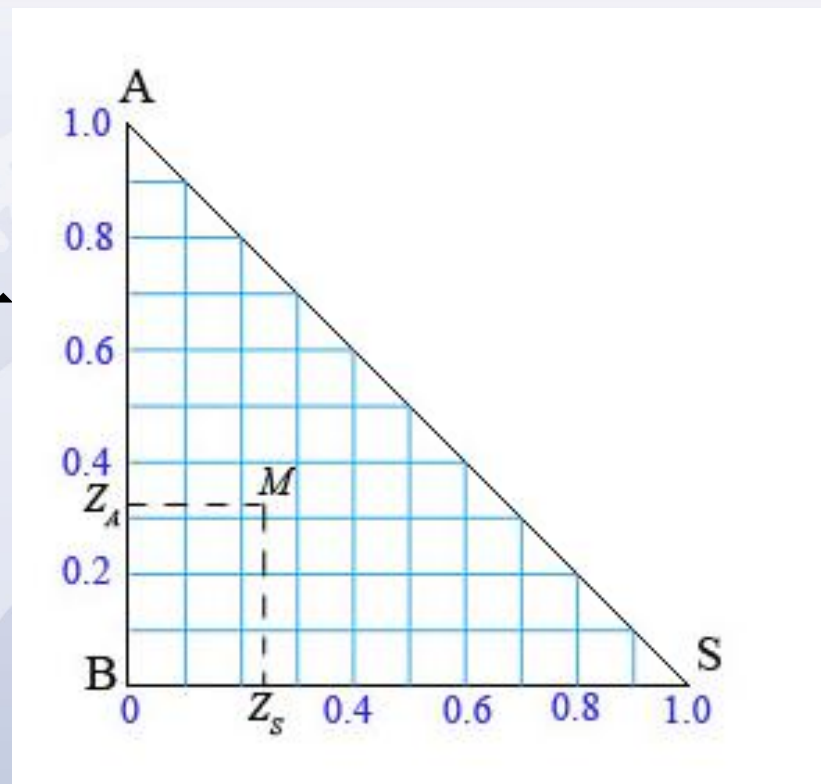
### 11.2.1 三角形相图

#### 11.2.1.1 溶液组成的表示方法

归一条件:

$$x_A + x_B + x_S = 1$$

$x_i$  均为质量分率



溶液组成的表示方法

## 11.2.1.2 物料衡算与杠杆定律

设  $R (x_A, x_B, x_S)$  与  $E (y_A, y_B, y_S)$  混合，  
得  $M (z_A, z_B, z_S)$ 。

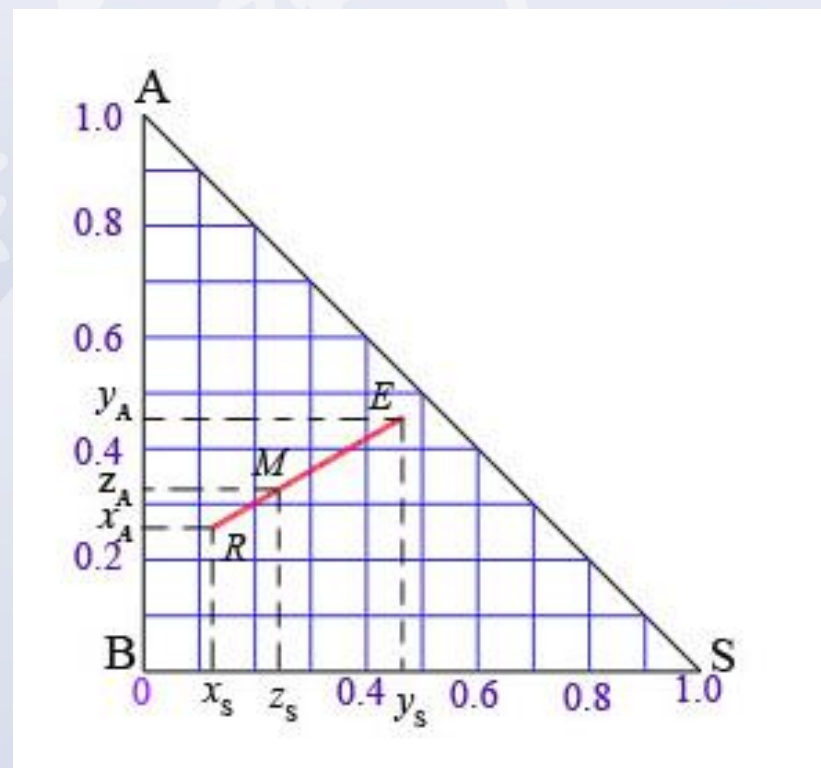
$$M = R + E$$

$$Mz_A = Rx_A + Ey_A$$

$$Mz_S = Rx_S + Ey_S$$

$$\therefore \frac{E}{R} = \frac{z_A - x_A}{y_A - z_A} = \frac{z_S - x_S}{y_S - z_S}$$

$$\frac{E}{R} = \frac{\overline{RM}}{\overline{EM}}$$



溶液组成的表示方法

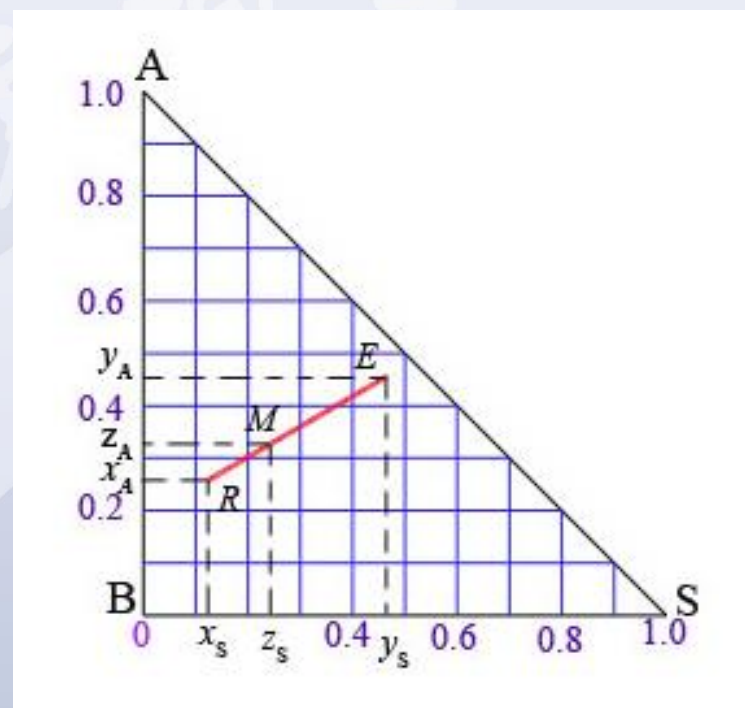
### 11.2.1.3 混合物的和点和差点

$M$  为  $R$  与  $E$  的和点

$R$  为  $M$  与  $E$  的差点

$E$  为  $M$  与  $R$  的差点

$$\frac{E}{M} = \frac{\overline{MR}}{\overline{RE}}$$



溶液组成的表示方法

**$AP$  线:**

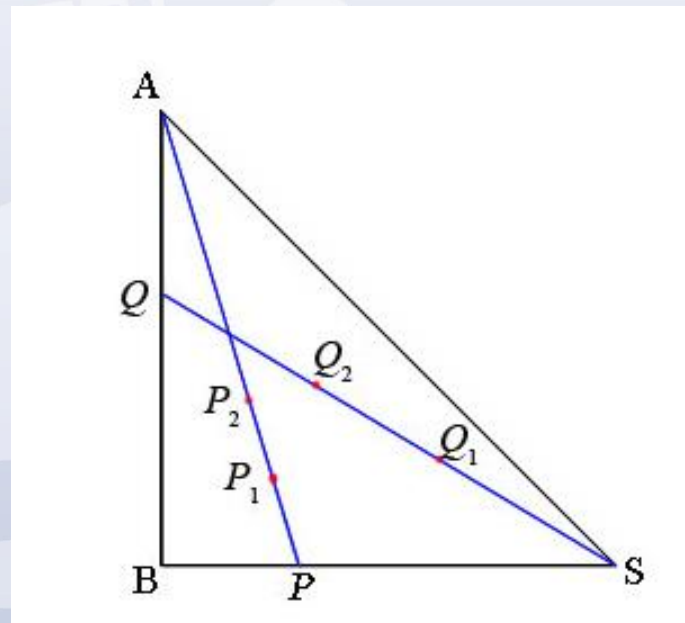
**$B$ 、 $S$  的相对比值相同**

**$P_1$ 、 $P_2$  均为 $A$ 与 $P$ 的和点**

**$SQ$  线:**

**$A$ 、 $B$  的相对比值相同**

**$Q_2$ 、 $Q$  均为 $Q_1$ 与 $S$ 的差点**



混合液的和点和差点

## 11.2.2 部分互溶物系的相平衡

自由度:  $F = N - \Phi + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$

$T$ 、 $p$  一定, 互成平衡的两相组成自由度为1。

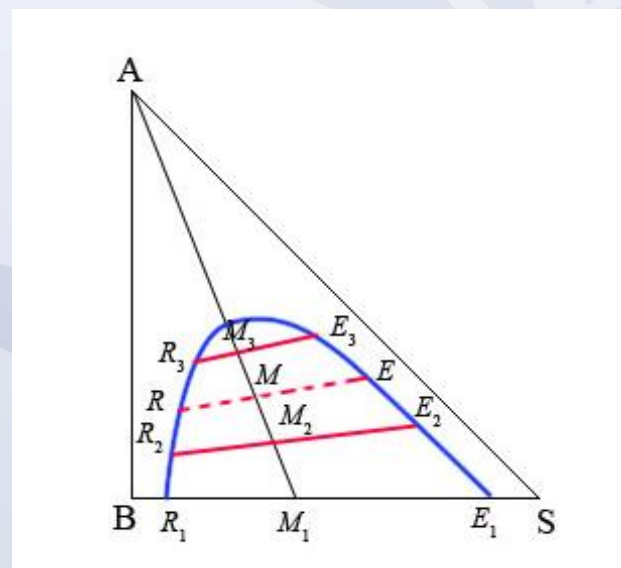
### 11.2.2.1 溶解度曲线和平衡联结线

溶解度曲线:

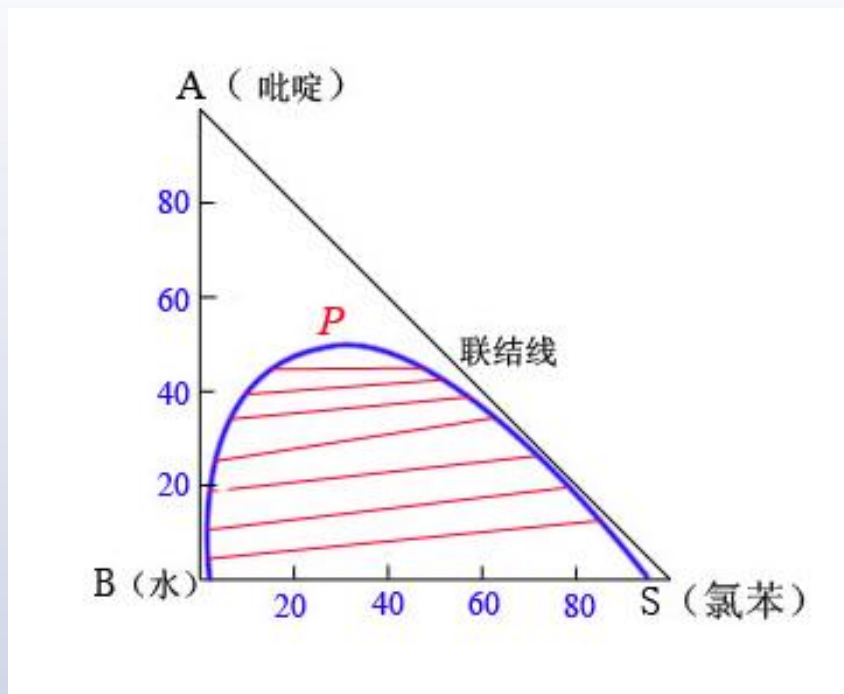
$$y_s = \varphi(y_A); \quad x_s = \varphi(x_A)$$

平衡联结线:

$$y_A = f(x_A)$$



平衡联结线

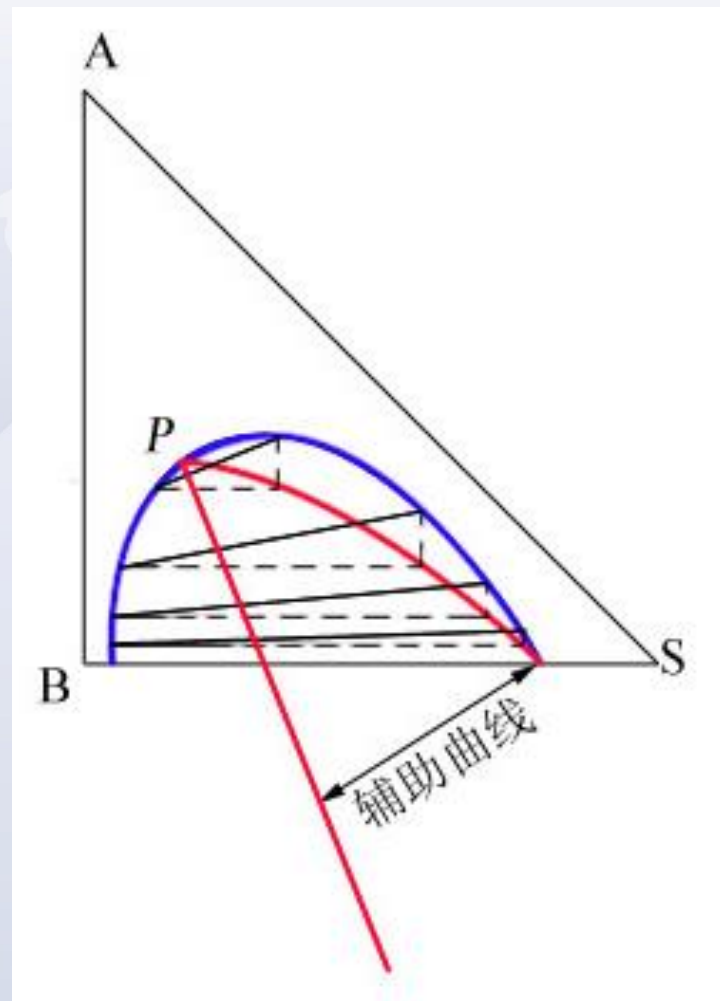
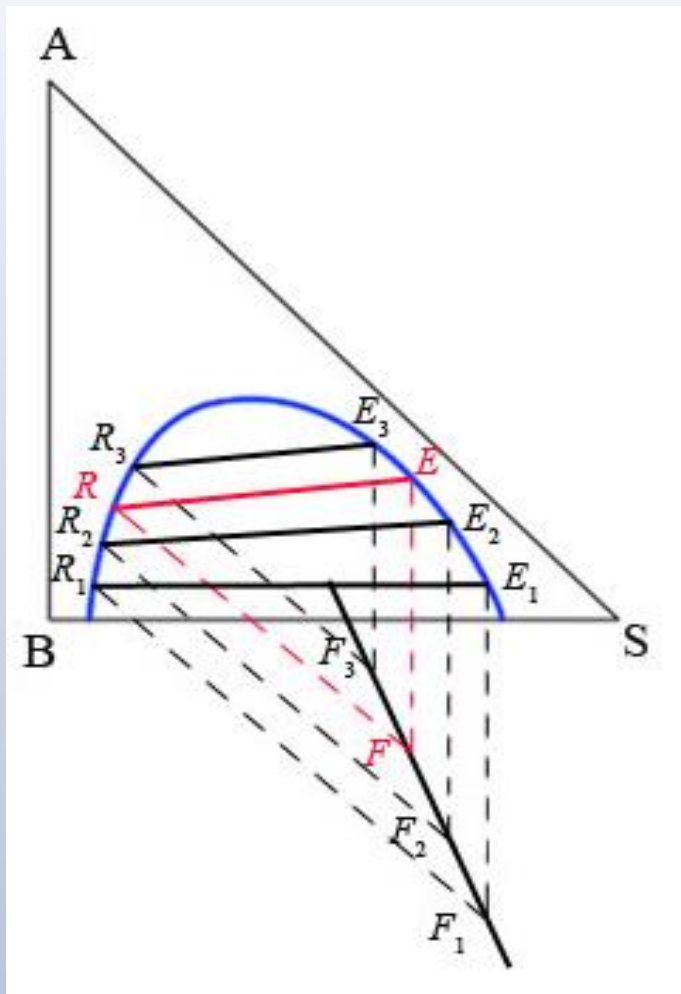


吡啶-氯苯-水系统的平衡联结线

临界混溶点 ( $P$ )：两共轭相的组成无限趋近而变为一相，表示这一组成的点。



## 11.2.2.2 平衡联结线的内插



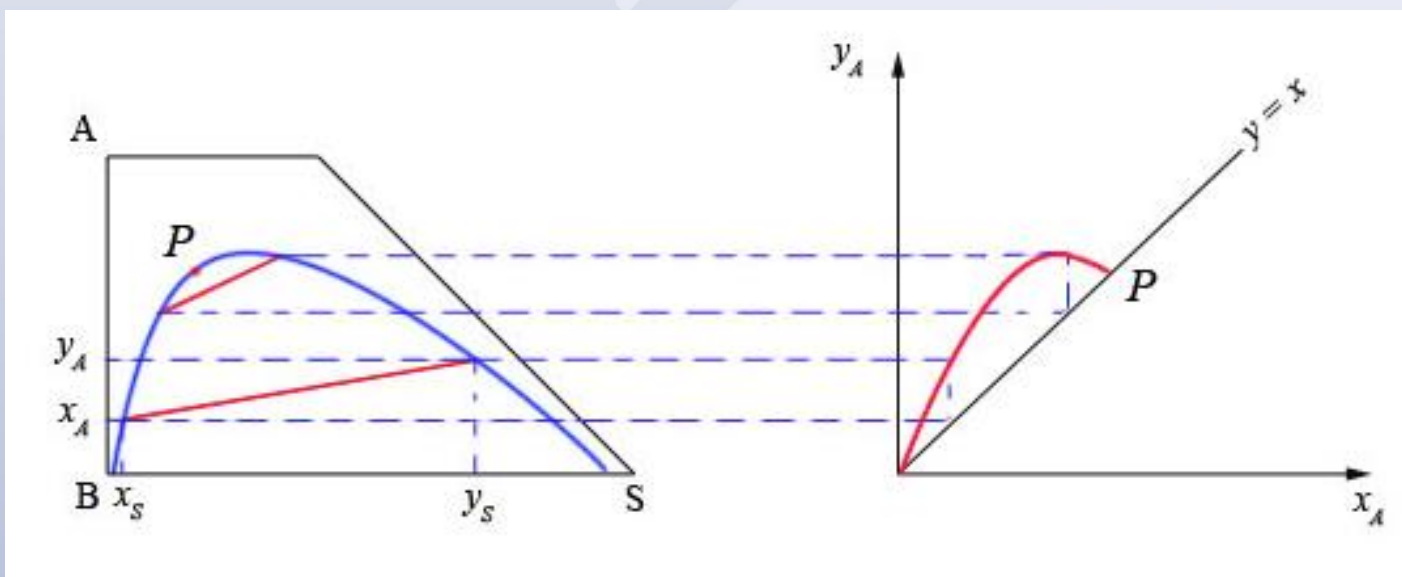
辅助曲线的作法

## 11.2.2.3 分配曲线与分配系数

$$y_A = f(x_A)$$

$$k_A = \frac{y_A}{x_A} = \frac{\text{萃取相 } E \text{ 中 } A \text{ 的质量分数}}{\text{萃余相 } R \text{ 中 } A \text{ 的质量分数}}$$

$$k_B = \frac{y_B}{x_B}$$



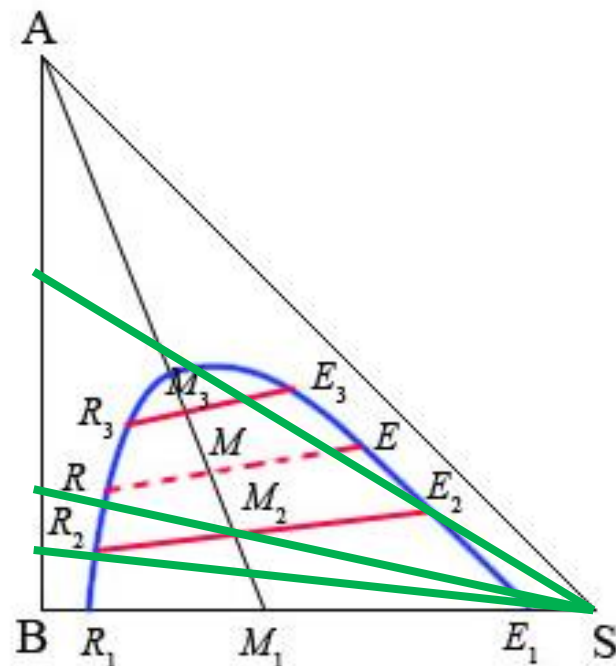
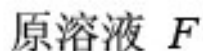
分配曲线与平衡联结线的关系



### 11.2.3.1 级式萃取过程的图示



## Q: $E^0$ , $F$ , $R^0$ 如何表示?



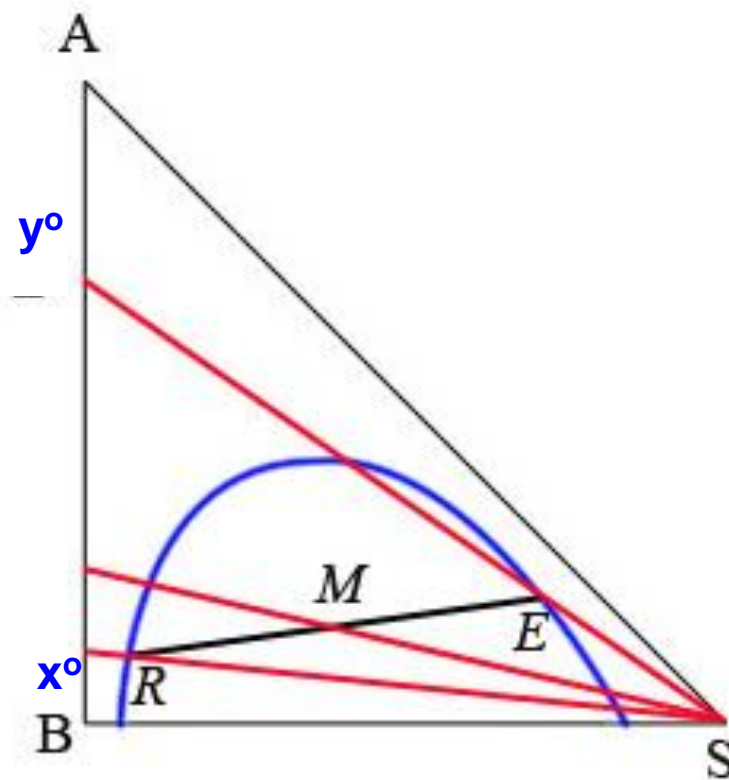
## 单级萃取过程

**E,R 互为平衡，称为共轭相**  
**ER连线称为平衡联结线**  
**M点必在平衡联结线上**

$$F = E^0 + R^0$$

$$F x_{FA} = E^0 y_A^0 + R^0 x_A^0$$

整个过程将组成为  $F$  点的混合物分离成为含  $A$  较多的萃取液  $E^0$  与含  $A$  较少的萃余液  $R^0$ 。



单级萃取过程

## 11.2.3.2 溶剂的选择性系数

选择性系数 $\beta$ 表示溶质A在两液相中浓度的差异

$$\beta = \frac{k_A}{k_B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} = \frac{y_A^0 / (1 - y_A^0)}{x_A^0 / (1 - x_A^0)}$$

$$y_A^0 = \frac{\beta x_A^0}{1 + (\beta - 1)x_A^0}$$

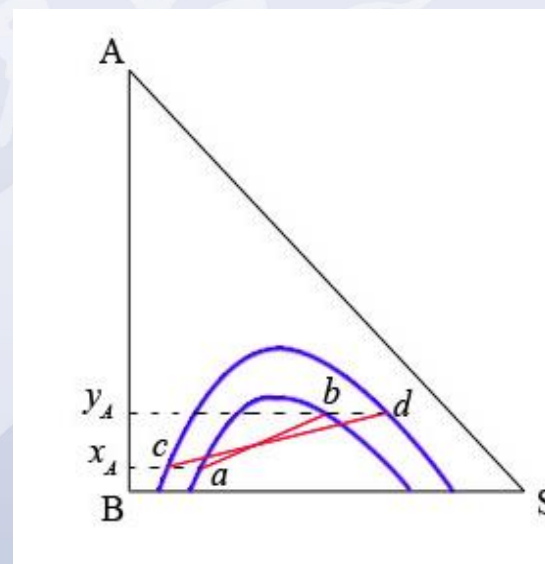
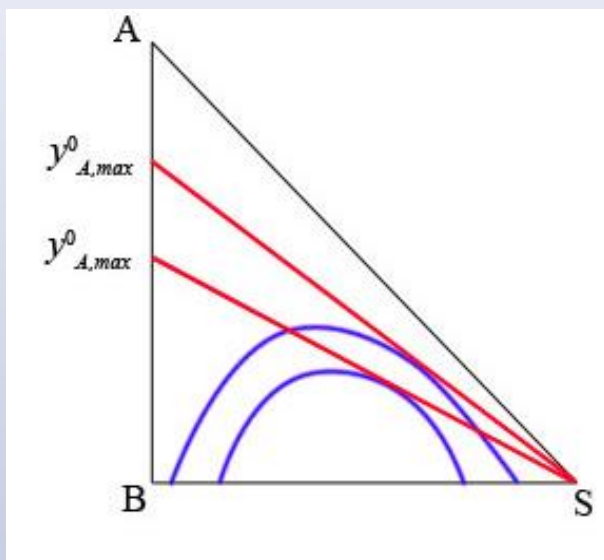
$\beta > 1$ ，能萃取分离；

$\beta = 1$ ，平衡联结线的延长线过S点，不能萃取分离；

$\beta \rightarrow \infty$ ，B与S不互溶。

### 11.2.3.3 互溶度的影响

互溶度越小，萃取的操作范围越大， $y_{A,\max}^0$ 越高。



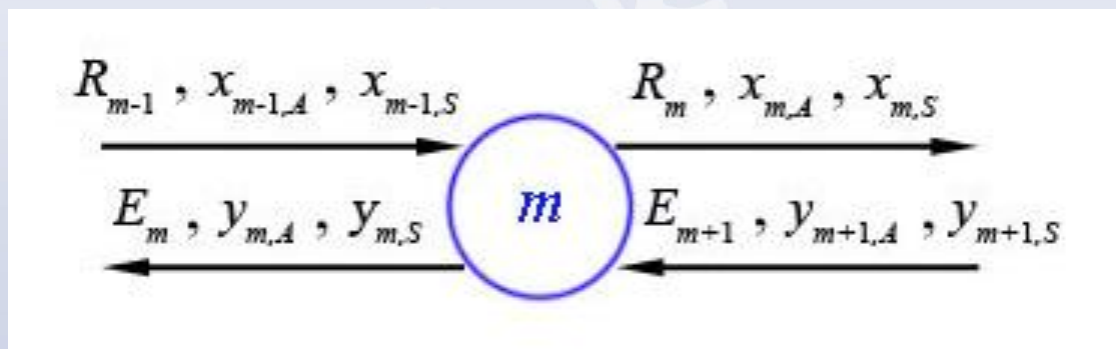
互溶度对萃取过程的影响

一般，温度降低，互溶度减小，利于萃取。

## 11.3.萃取过程计算

### 11.3.1 萃取级内过程的数学描述

#### 11.3.1.1 单一萃取级的物料衡算



#### 萃取级的物料衡算

总物料衡算式  $R_{m-1} + E_{m+1} = R_m + E_m$

溶质A衡算式  $R_{m-1}x_{m-1,A} + E_{m+1}y_{m+1,A} = R_mx_{m,A} + E_my_{m,A}$

溶剂S衡算式  $R_{m-1}x_{m-1,S} + E_{m+1}y_{m+1,S} = R_mx_{m,S} + E_my_{m,S}$

### 11.3.1.2 理论级与级效率

理论级：进入 $m$  级的  $R_{m-1}$  和  $E_{m+1}$ ，不论组成如何，传质之后，离开  $m$  级的  $R_m$  与  $E_m$  达到平衡状态。

特征方程：  $y_{m,S} = \varphi(y_{m,A})$

$$x_{m,S} = \varphi(x_{m,A})$$

$$y_{m,A} = f(x_{m,A})$$

级效率：实际萃取级和理论萃取级分离能力的差异。



## 11.3.2 单级萃取

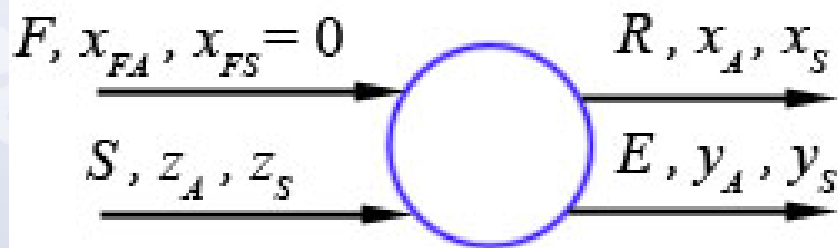
### 11.3.2.1 单级萃取的解析计算

物料衡算

$$F + S = R + E$$

$$Fx_{FA} + Sz_A = Rx_A + Ey_A$$

$$Sz_S = Rx_S + Ey_S$$



单级萃取

假设萃取器相当于一个理论级，则特征方程

$$y_S = \varphi(y_A)$$

$$x_S = \varphi(x_A)$$

$$y_A = f(x_A)$$

## 设计型问题

已知:  $F, x_{FA}$  物系的相平衡关系;

工艺要求规定  $x_A$ ;

选择  $z_A, z_S$ ,

求:  $S, E, y_A, y_S, R, x_S$ 。

## 操作型问题

已知:  $F, S, x_{FA}, x_{FS}, z_A, z_S$ 。

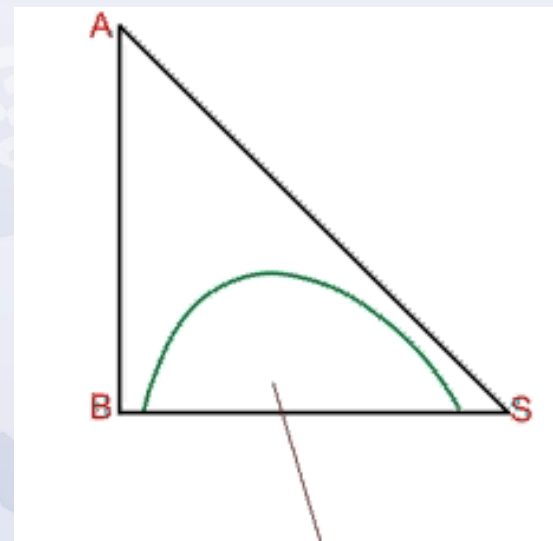
求:  $E, R, y_A, y_S, x_A, x_S$ 。



## 11.3.2.2 单级萃取的图解计算

### 图解步骤

- (1) 由  $x_A$  定  $R$ ;
- (2) 过  $R$  由平衡联结线定  $E$ ;
- (3) 由  $x_{FA}$  定  $F$ ;
- (4) 联结  $\overline{FS}$  (纯溶剂萃取时), 交  $\overline{RE}$  于  $M$  点。



单级萃取

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{SM}}{\overline{FM}} \quad E = M \cdot \frac{\overline{MR}}{\overline{RE}}$$

$$M = F + S \quad R = M - E$$

### 11.3.2.3 单级萃取的操作范围

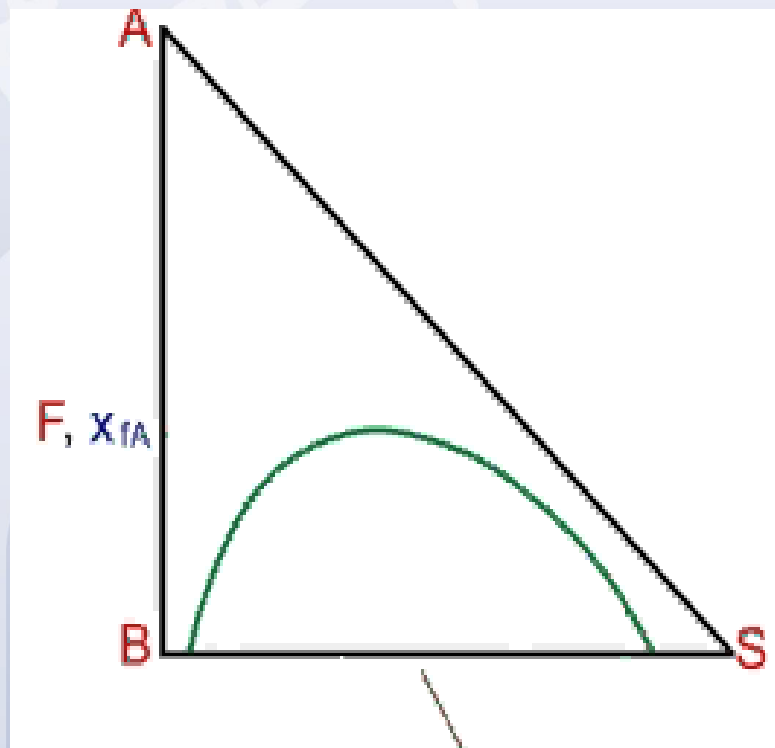
$F, x_{FA}$  一定,  $S \uparrow, M \rightarrow S$ ,  
以C点为限。

$$\left(\frac{S}{F}\right)_{\max} = \frac{\overline{FC}}{\overline{SC}} \Rightarrow x_{A,\min}^0$$

从S点作溶解度曲线的  
切线  $\overline{Se}$ , 得  $y_{A,\max}^0$

过切点e 作平衡联结  
线  $\overline{er}$ , 交  $\overline{FS}$  于M点

$$S = F \cdot \left(\frac{\overline{FM}}{\overline{SM}}\right)$$

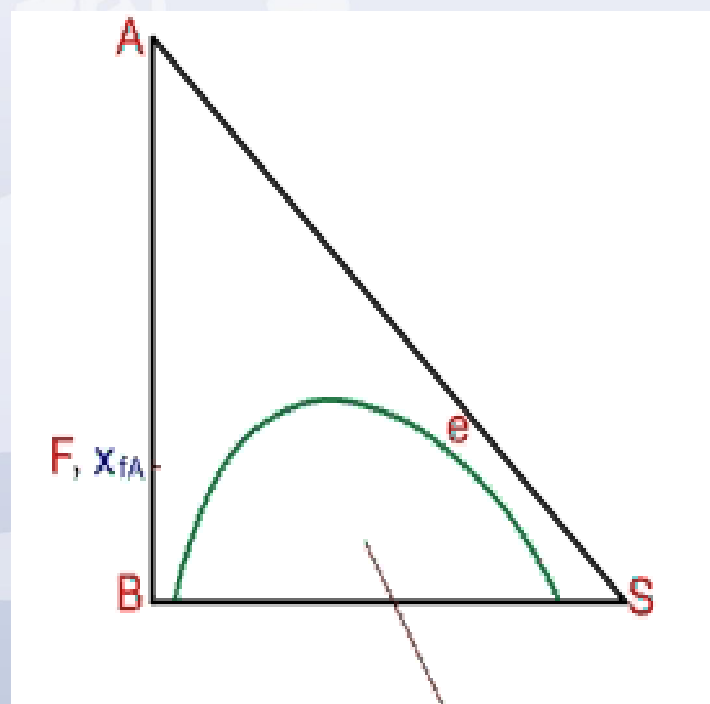


单级萃取操作的分离范围

当 $x_{FA}$ 较低、 $k_A$ 较小时，  
单级萃取无法实现E相组成  
到达切点 $e$ ， $S \downarrow$ ， $y_A \uparrow$ 。

$$\left(\frac{S}{F}\right)_{\min} = \frac{\overline{Fd}}{\overline{Sd}}$$

过 $d$ 作平衡联结线 $\overline{dg}$ ，  
由 $\overline{sg}$ 得 $y_{A,\max}^0$



单级萃取操作的分离范围

例1 在B-S部分互溶的单级萃取中，料液量为  $100\text{kg}$ ，含溶质A为  $40\text{kg}$ ，其余为稀释剂B。用纯溶剂萃取，溶剂比(S/F)为1。脱溶剂后，萃余液浓度  $x_A^0 = 0.3$  (质量分率)，选择性系数  $\beta = 8$ 。

试求：萃取液量  $E^0$  为多少  $\text{kg}$ ？

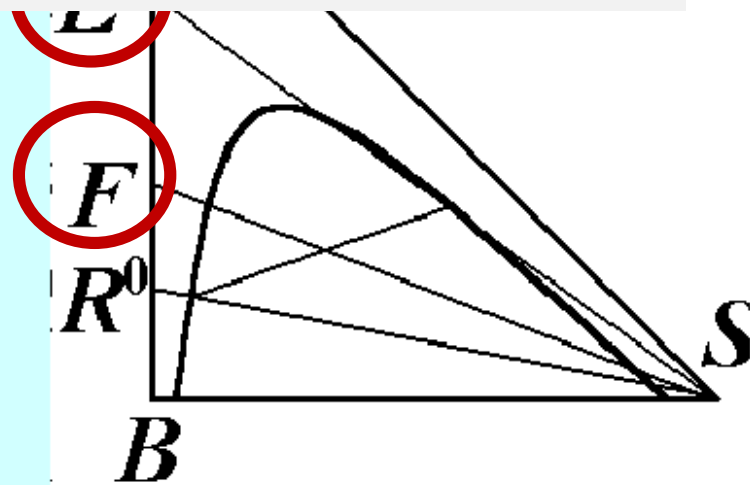
解：  $x_{FA} = 0.40$ ,  $x_{FB} = 0$ ,  $F = 100\text{kg}$

$$\beta = \frac{y_A^0 / (1 - y_A^0)}{x_A^0 / (1 - x_A^0)} = \frac{k_A}{k_B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} = \frac{y_A^0 / (1 - y_A^0)}{x_A^0 / (1 - x_A^0)}$$

$$y_A^0 = \frac{\beta x_A^0}{1 + (\beta - 1)x_A^0}$$

$$= \frac{8 \times 0.3}{1 + (8 - 1) \times 0.3} = 0.774$$

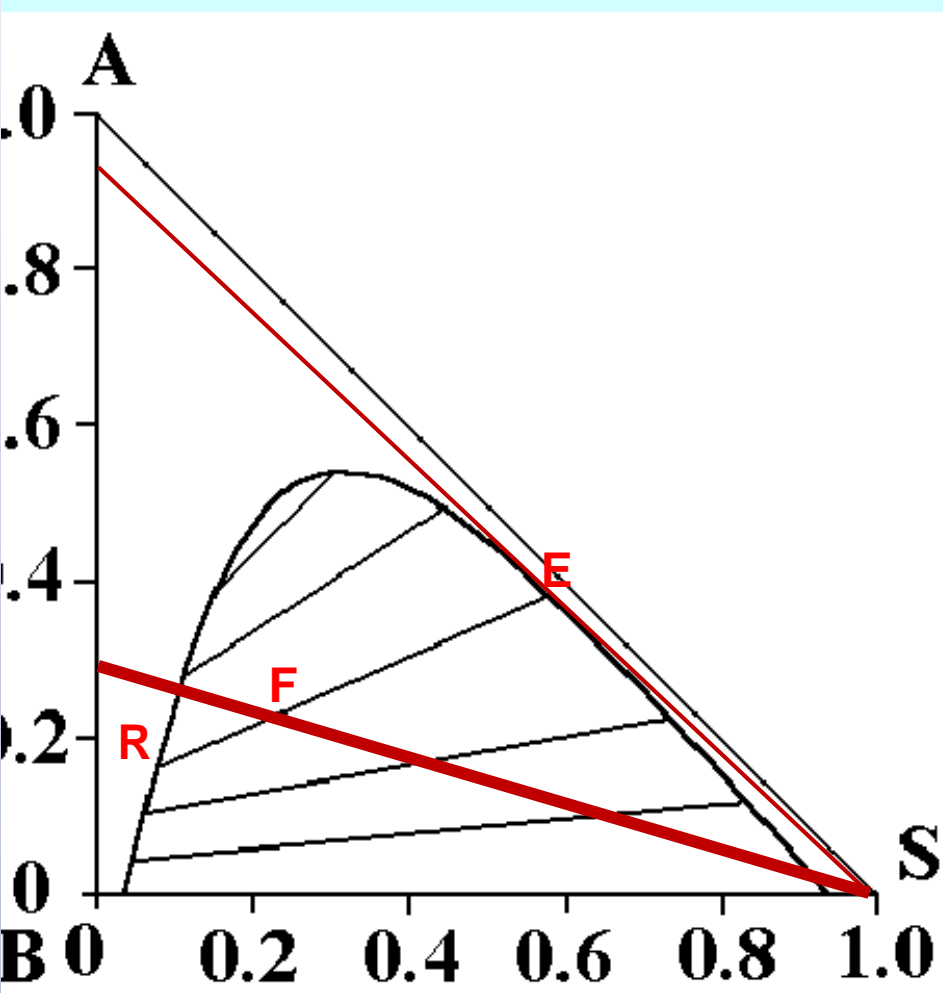
$$E^0 = F \frac{x_{FA} - x_A^0}{y_A^0 - x_A^0} = 100 \times \frac{0.4 - 0.3}{0.774 - 0.3} = 21\text{kg}$$



例2 某三元物系的溶解度曲线与平衡联结线如图所示。用纯溶剂对100kg进料进行单级萃取，

$x_{FA} = 0.3$  (质量分率)， $x_{FS} = 0$ ，试求：

(1) 萃取液可达到的最大浓度为多少？



(2) 为使萃取液浓度达到最大，溶剂用量应为多少？

(3) 萃余百分数  $\varphi = \frac{Rx_A}{Fx_{FA}}$  为多少？

解：(1)作图画切线，  
得 $y^0_{\max}=0.91$ ；

(2)划ER线和FS线，  
得M点，

$$\frac{S}{F} = \frac{\overline{FM}}{\overline{MS}} = \frac{86}{278} = 0.31$$

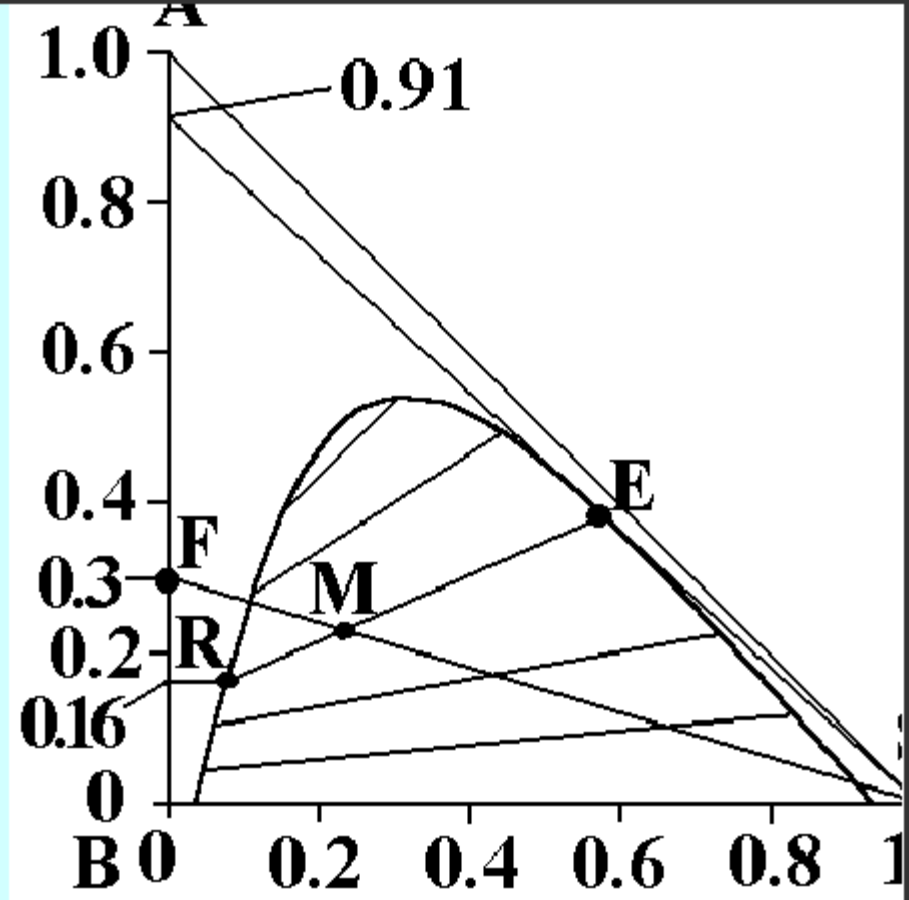
$$S = 0.31F = 0.31 \times 100 = 31\text{kg}$$

$$(3) M = F + S = 131\text{kg}$$

$$R = M \frac{\overline{ME}}{\overline{RE}} = 131 \times \frac{125}{182} = 90\text{kg}$$

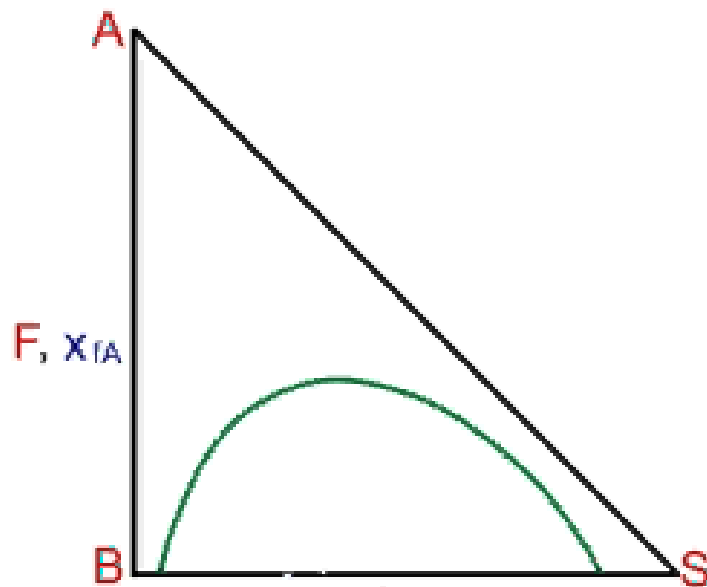
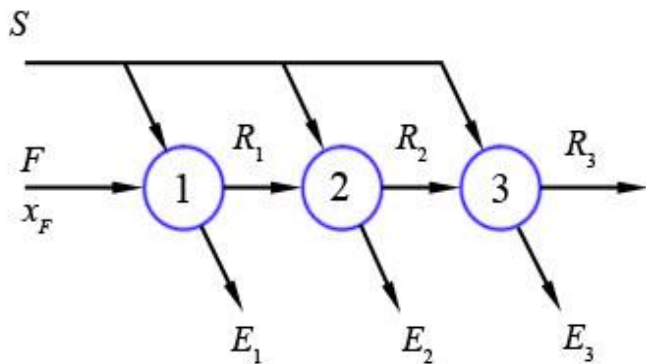
图中读得 $x_A=0.16$

$$\text{萃余百分数 } \varphi = \frac{Rx_A}{Fy} = \frac{90 \times 0.16}{100 \times 0.3} = 0.48$$



### 11.3.3 多级错流萃取

多级错流萃取的计算是单级萃取的多次重复。



多级错流萃取



## 11.3.4 多级逆流萃取

### 11.3.4.1 多级逆流萃取的逐级计算

设计型问题

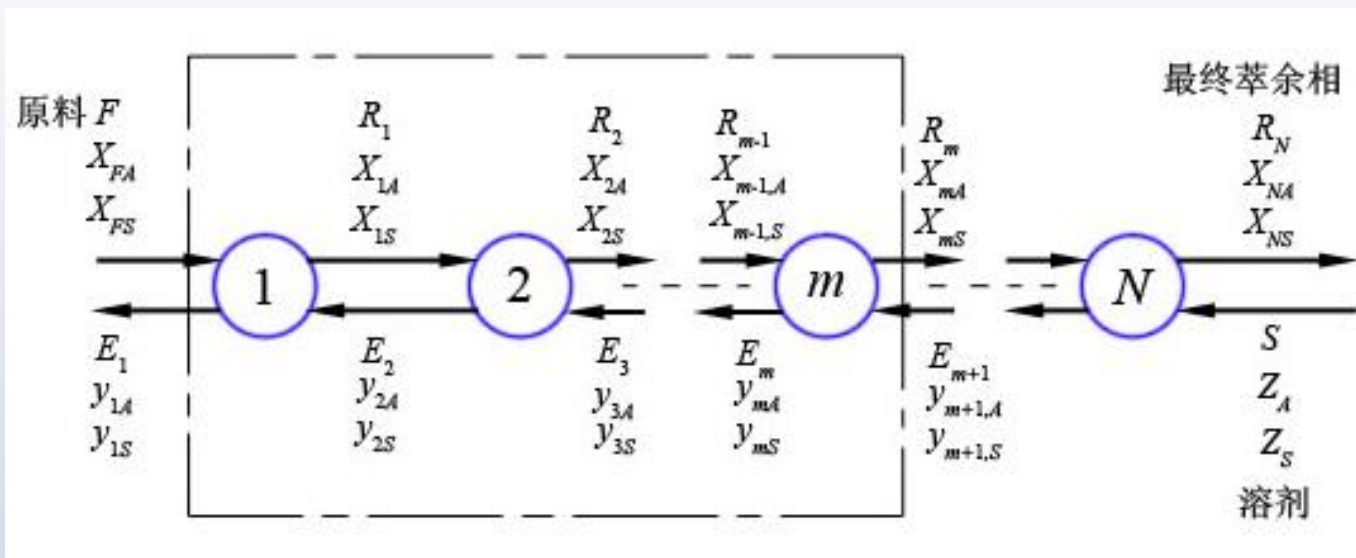
已知:  $F, x_{FA}, x_{FS}$  及相平衡关系;

工艺要求规定  $x_{NA}$ ;

选定  $S, z_A, z_S$ ,

求:  $N, E_i, R_i, y_{iA}, y_{iS}, x_{iA}, x_{iS}$





## 多级逆流萃取

$$F + E_{m+1} = R_m + F_1$$

$$F \cdot x_{FA} + E_{m+1} \cdot y_{m+1,A} = R_m \cdot x_{mA} + E_1 \cdot y_{1,A}$$

$$F \cdot x_{FS} + E_{m+1} \cdot y_{m+1,S} = R_m \cdot x_{mS} + E_1 \cdot y_{1,S}$$

$N$ 已知，为操作型问题。

## 11.3.4.2 三角形相图上的逐级图解法

$$E_1 = M \cdot \frac{\overline{MR_N}}{\overline{E_1R_N}} \quad , \quad R_N = M - E_1 \quad , \quad M = S + F$$

$$\left(\frac{S}{F}\right) \downarrow, \quad F - E_1 = R_m - E_{m+1} = R_N - S = \Delta$$

$$\left(\frac{S}{F}\right) \uparrow, \quad E - F = E_{m+1} - R_m = S - R_N = \Delta$$

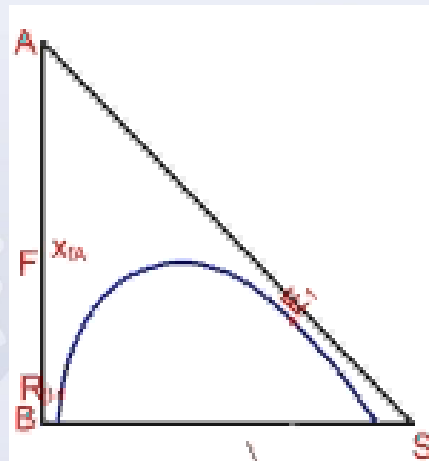
操作点 $\Delta$ 为通过每一级的净流量。

(2) 自  $E_1$  作平衡联结线得  $R_1$ ;

(3) 作  $\overline{R_1\Delta}$  交溶解度曲线, 得  $E_2$ 。

## 重复以上步骤，至

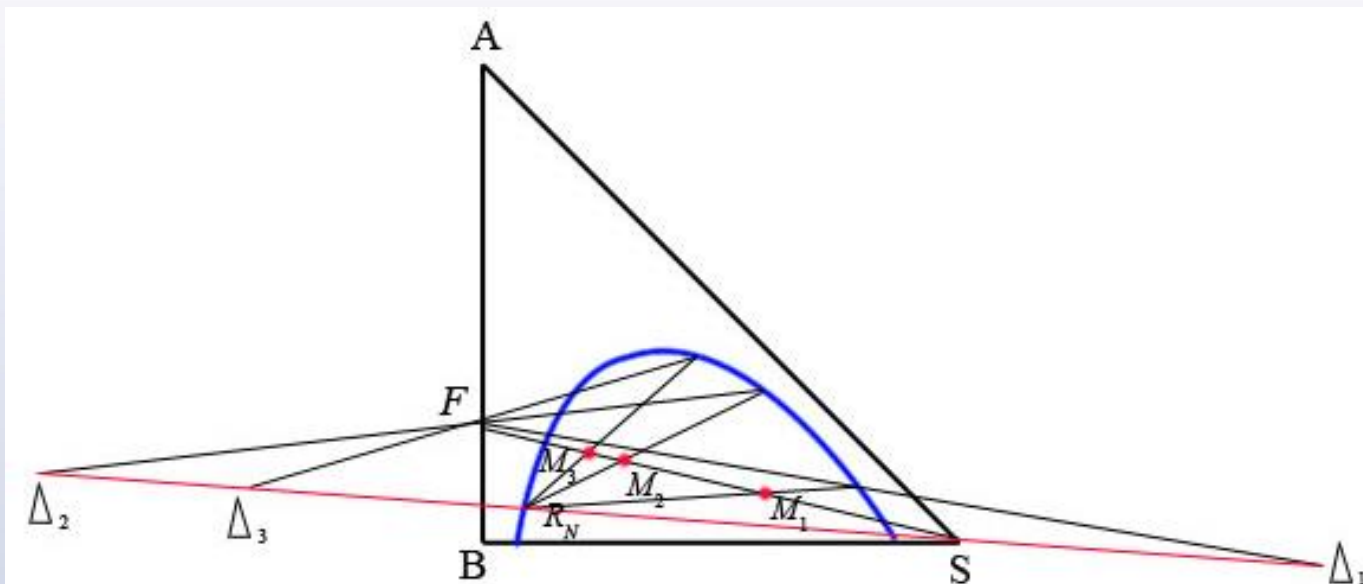
**$x_{mA} \leq x_{NA}$  , 则:  $N = m$**



### 多級逆流萃取理論級的圖解法

## 多级逆流萃取理论级的图解法

# 11.3.4.3 溶剂比的影响



$(S/F)$ 较大,  $M$ 点离 $F$ 点较远,  $\Delta$ 点在相图右方且靠近 $S$ 点;

$(S/F)$ 减小,  $\Delta$ 点远离 $S$ 点甚至移至相图的左方;

$(S/F)$ 愈小,  $\Delta$ 点离 $B$ 点愈近, 达到同样的分离

程度所需 $N$ 越多。  $(S/F)_1 > (S/F)_2 > (S/F)_3$



## 11.3.5 完全不互溶物系萃取过程的计算

### 11.3.5.1 组成与相平衡的表示方法

以惰性组分为基准表示溶液的浓度。

$X$  —  $R$ 相组成,  $\text{kgA} / \text{kgB}$

$Y$  —  $E$ 相组成,  $\text{kgA} / \text{kgS}$

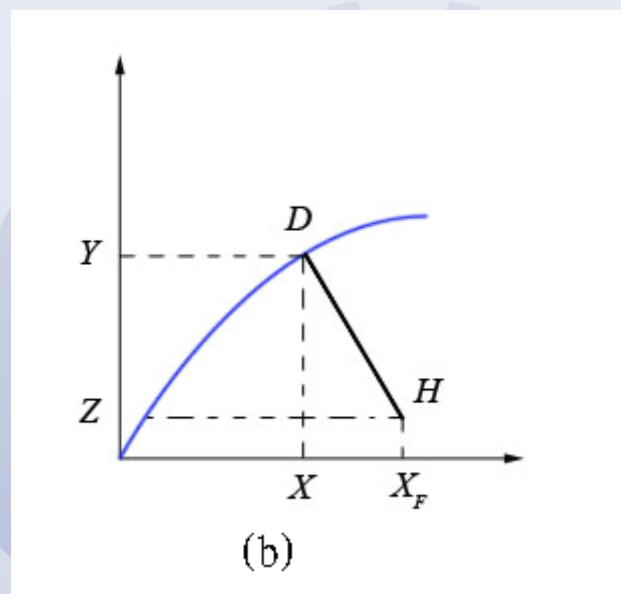
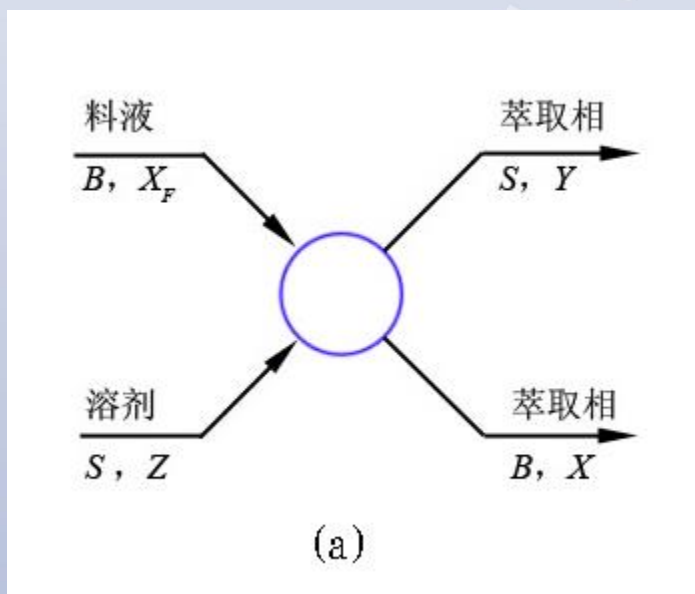
相平衡方程:  $Y = KX$

$K$  随浓度不同而异

## 11.3.5.2 单级萃取

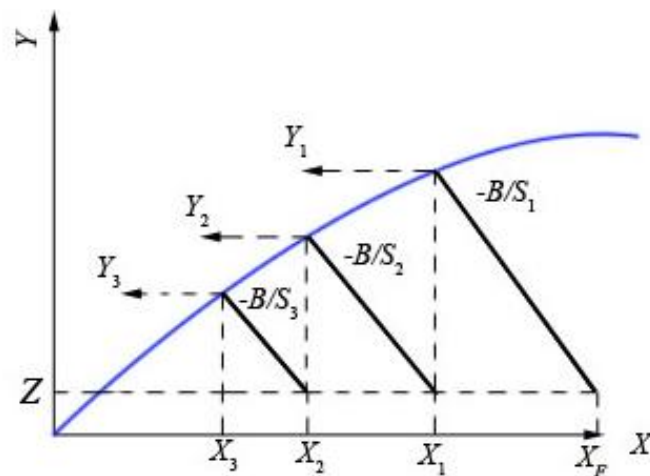
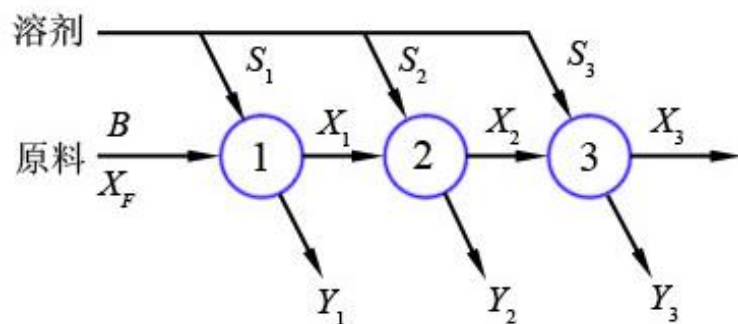
$$S(Y - Z) = B(X_F - X) \quad Y = KX$$

$$-\frac{B}{S} = \frac{Z - Y}{X_F - X}$$



完全不互溶物系的单级萃取

# 11.3.5.3 多级错流萃取 为单级萃取的多次重复



完全不互溶物系的多级错流萃取图解



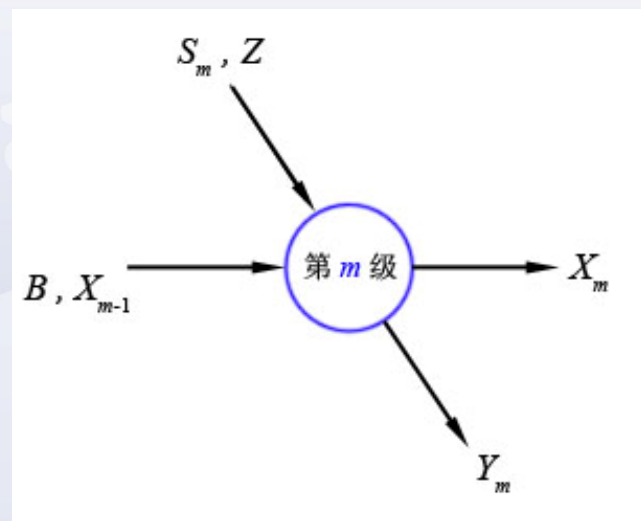
$K = \text{常数}$ ，则可解析计算求  $N$ 。

$$B(X_{m-1} - X_m) = S_m Y_m$$

$$Y_m = KX_m$$

$$X_m = \frac{X_{m-1}}{1 + \frac{S_m}{B} \cdot K} = \frac{X_{m-1}}{1 + \frac{1}{A_m}}$$

萃取因数:  $\frac{1}{A_m} = \frac{S_m}{B} \cdot K = \frac{S_m Y_m}{BX_m} = \frac{\text{萃取相}E\text{中}A\text{的量}}{\text{萃余相}R\text{中}A\text{的量}}$



多级错流萃取中第  $m$  级的物料衡算

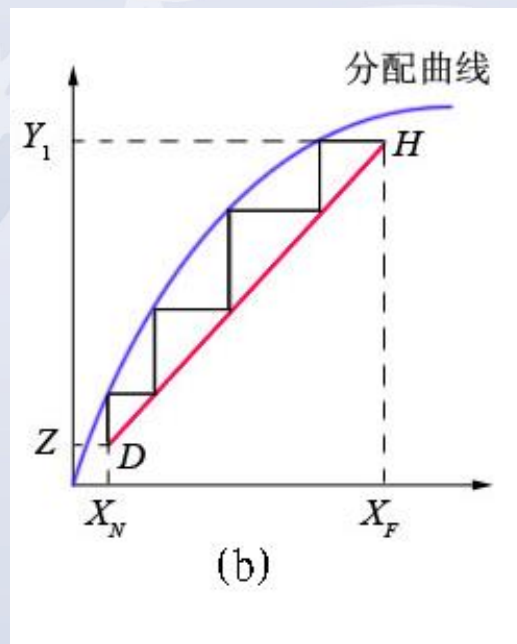
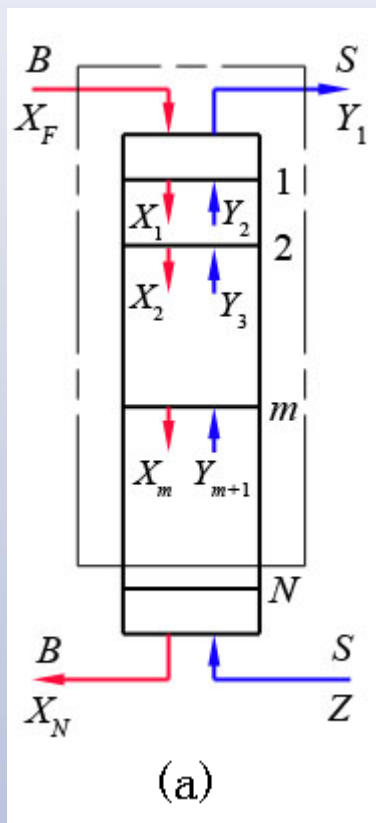
当 $S_1 = S_2 = \cdots = S_m = \cdots$ 时,  $\frac{1}{A_m} = \frac{1}{A} = \text{常数}$   
逐级递推,

$$X_N = \frac{x_F}{\left(1 + \frac{1}{A}\right)^N} \quad N = \frac{\log\left(\frac{x_F}{x_N}\right)}{\log\left(1 + \frac{1}{A}\right)}$$

A的萃余百分数:  $\varphi = \frac{Bx_N}{Bx_F} = \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{A}\right)^N}$

## 11.3.5.4 多级逆流萃取

平衡线:  $Y = KX$  ; 操作线:  $Y_{m+1} = \frac{B}{S} X_m + (Y_1 - \frac{B}{S} X_F)$



完全不互溶物系的多级逆流萃取

若平衡线为一通过原点的直线，则

$$N = \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{A}\right)} \ln \left[ (1-A) \left( \frac{X_F - \frac{Z}{K}}{X_N - \frac{Z}{K}} \right) + A \right]$$

精馏、解吸、萃取均可用上式计算  $N$ 。

对萃取， $\frac{1}{A} = \frac{S}{B} K$  为萃取因数；

对解吸， $\frac{1}{A} = \frac{mG}{L}$  为解吸因数。

## 11.3.6 回流萃取

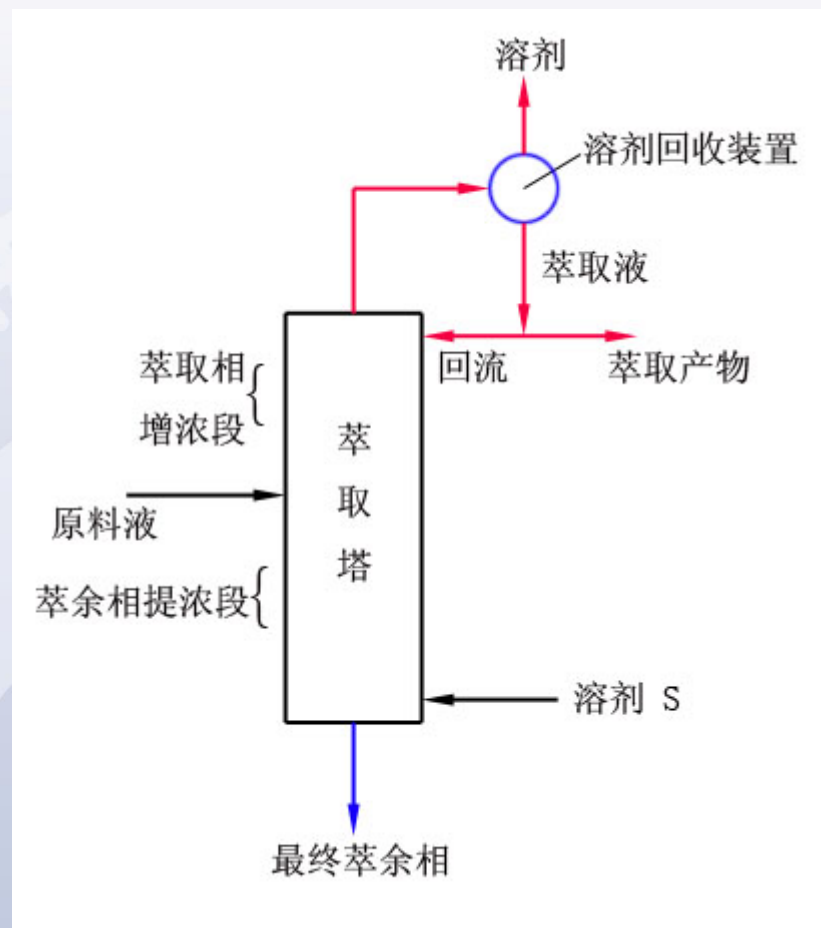
### 11.3.6.1 回流萃取过程

回流液必须具备的条件：

(1) 不能与萃取相完全互溶

(2) 应使  $B$  向  $R$  相传递；  
而  $A$  向  $E$  相传递。

回流萃取用于有两对  
部分互溶组分的第 II 类物系



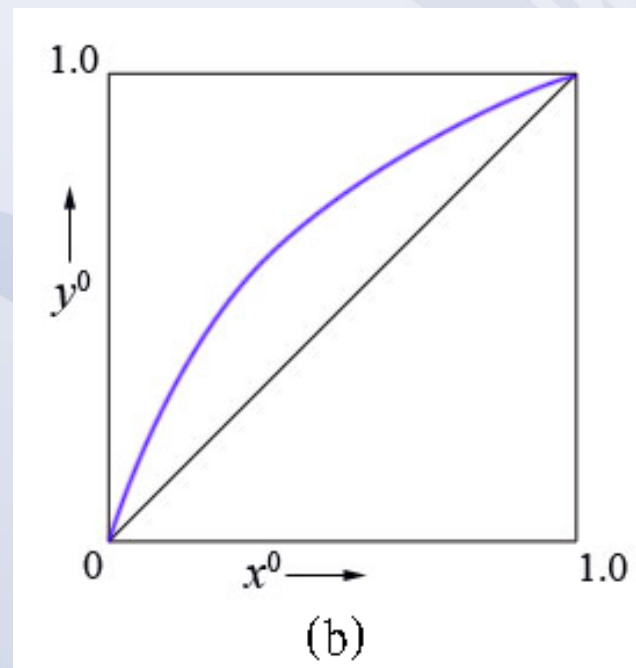
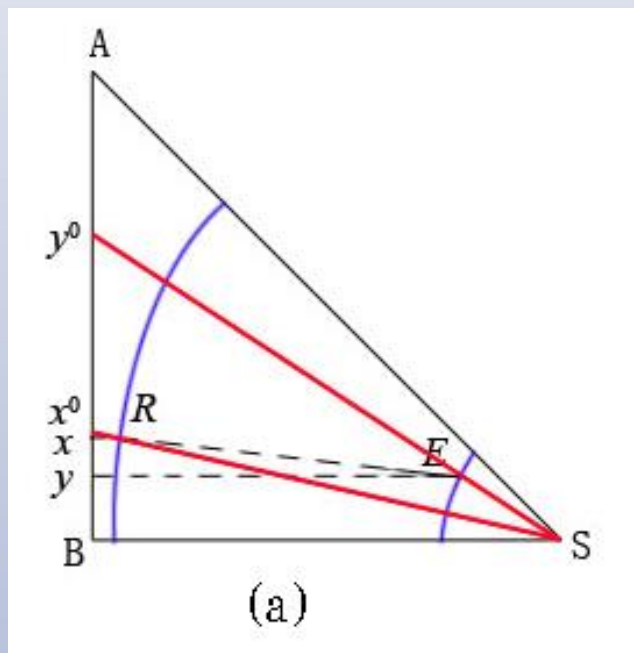
回流萃取

## 11.3.6.2 脱溶剂为基的相平衡图 ( $y^0 \sim x^0$ 图)

$y^0$  ——  $E$ 相的脱溶剂基浓度,  $\text{kgA} / \text{kg} (\text{A+B})$

$x^0$  ——  $R$ 相的脱溶剂基浓度,  $\text{kgA} / \text{kg} (\text{A+B})$

$$y^0 = \frac{\beta x^0}{1 + (\beta - 1)x^0}$$



以脱溶剂为基的相平衡曲线

## 11.3.6.3 物料衡算

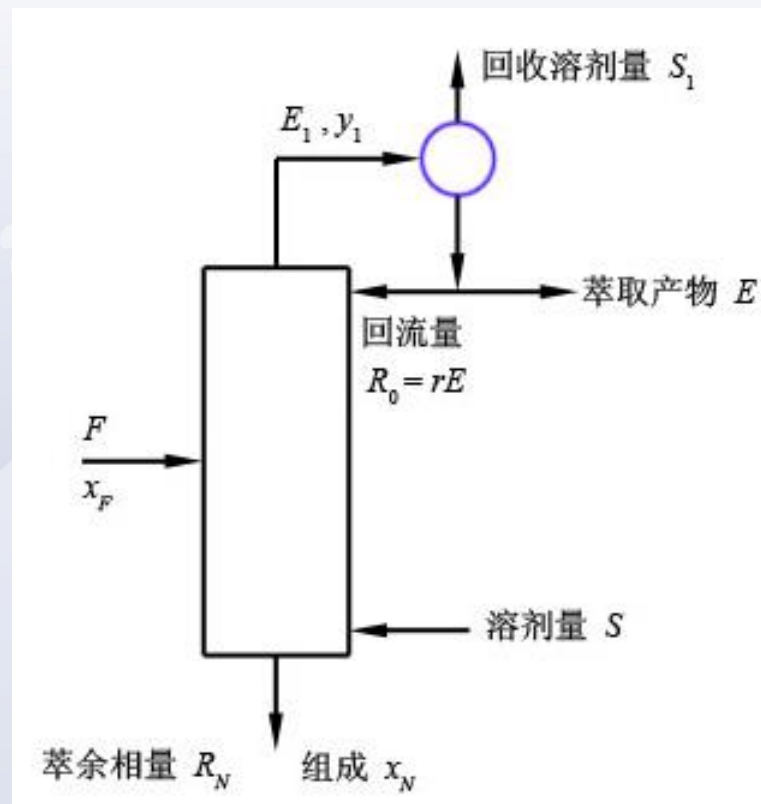
### 全过程物料衡算

$$F = E + R_N^0$$

$$F \cdot x_F = E \cdot y_1^0 + R_N^0 \cdot x_N^0$$

$$R_N = \frac{\overline{R_N^0 S}}{R_N S} \cdot R_N^0$$

$$R_0 = r \cdot E$$



回流萃取的总物料衡算

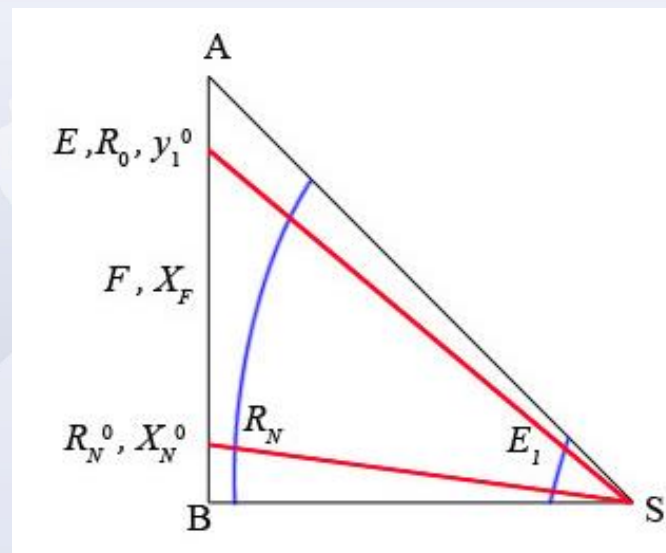


# 溶剂回收装置物料衡算

$$E_1 = (r + 1) E \cdot \frac{\overline{SE}}{\overline{SE_1}}$$

$$S_1 = E_1 - (r + 1)E$$

$$S = S_1 + (R_N - R_N^0)$$

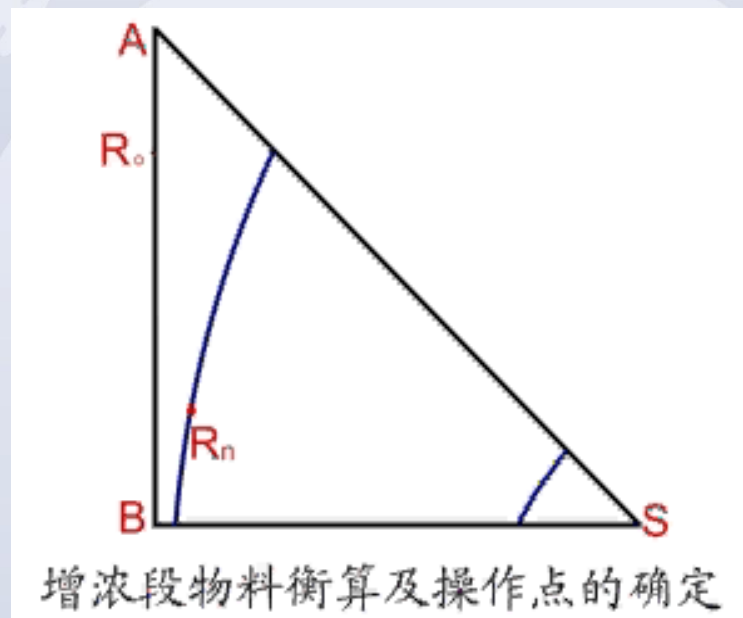
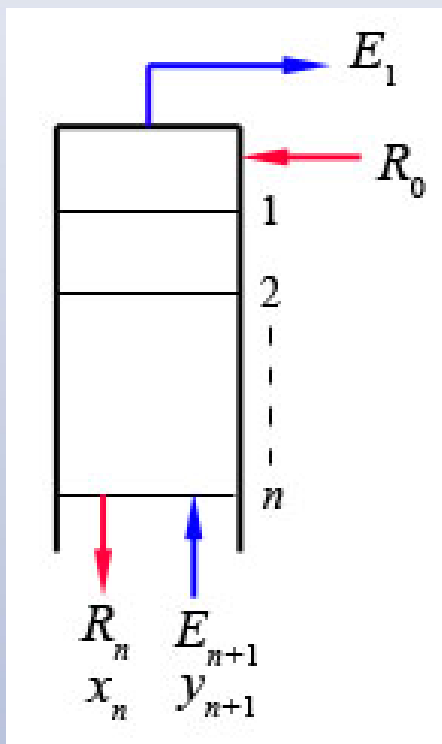


回流萃取的总物料衡算

## 11.3.6.4 理论级数的图解计算

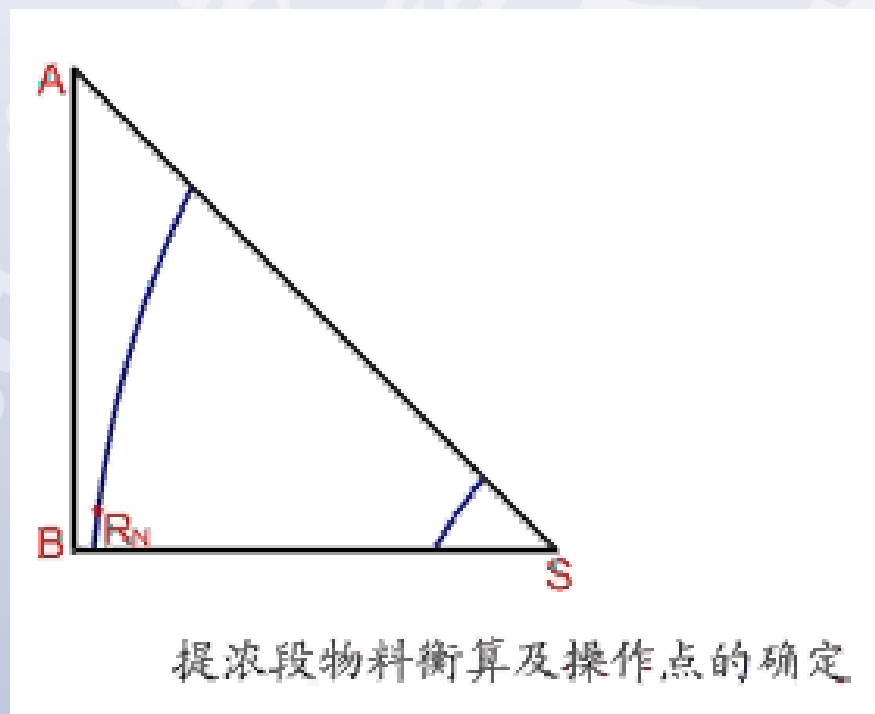
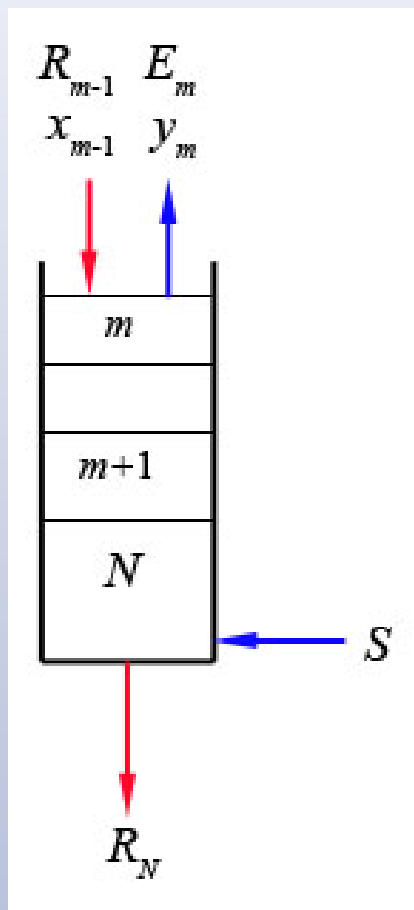
### (1) 增浓段的操作线

$$E_{n+1} - R_N = E_1 - R_0 = \Delta' \quad (\text{操作点}) \quad \overline{E_1 \Delta'} = \frac{R_0}{\Delta'} \cdot \overline{R_0 \cdot E_1}$$



## (2) 提浓段操作线

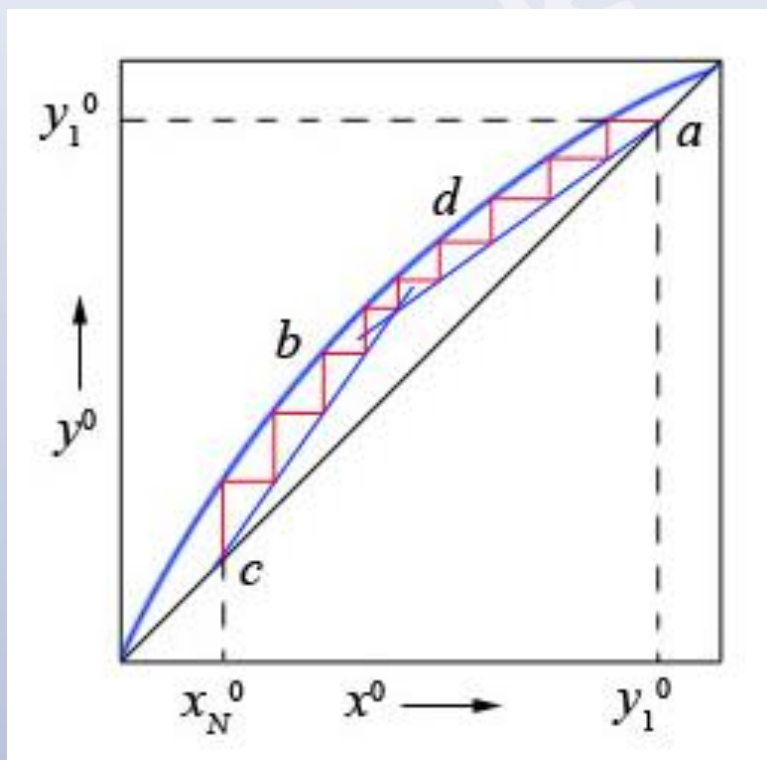
$$E_m - R_{m-1} = S - R_N = \Delta \quad (\text{操作点}) \quad \overline{S\Delta} = \frac{R_N}{\Delta} \cdot \overline{R_N \cdot S}$$



提浓段物料衡算及操作点的确定

### (3) 理论级数的图解计算

操作线 $ab$ 、 $cd$ 均非直线，但计算与精馏图解计算相同。

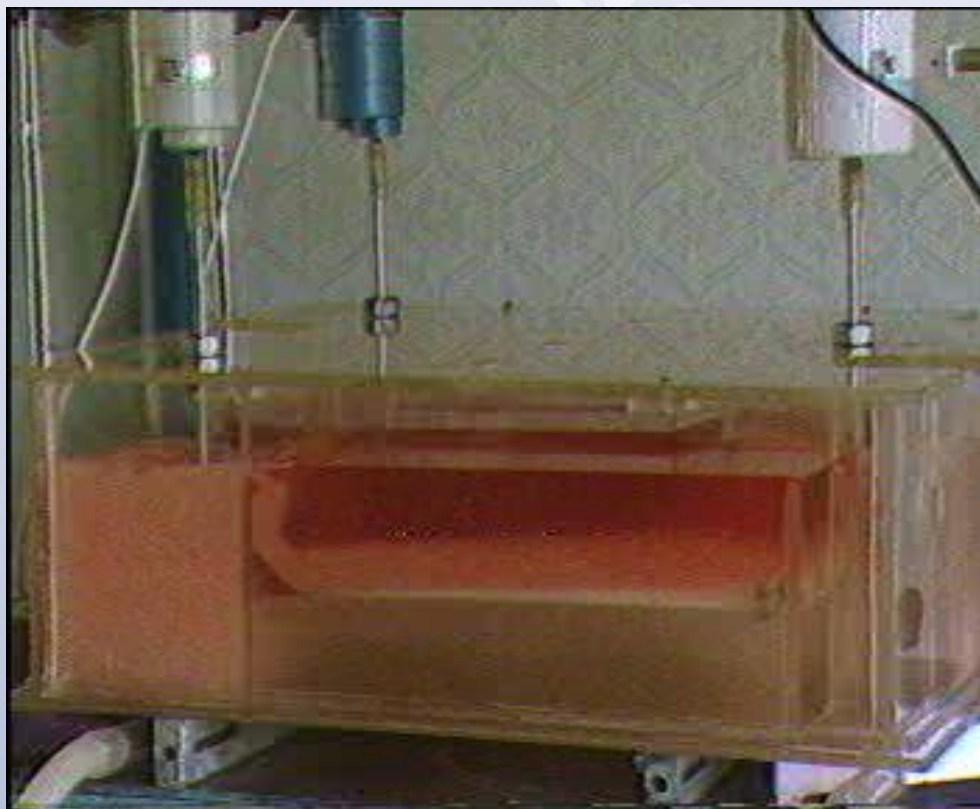


回流萃取理论级数的图解法

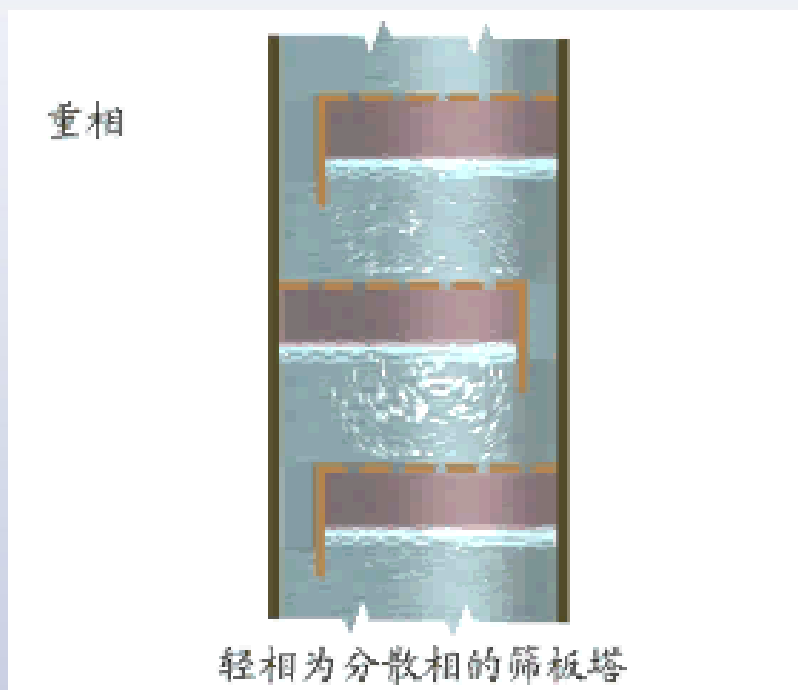
## 11.4 萃取设备

### 11.4.1 萃取设备的主要类型

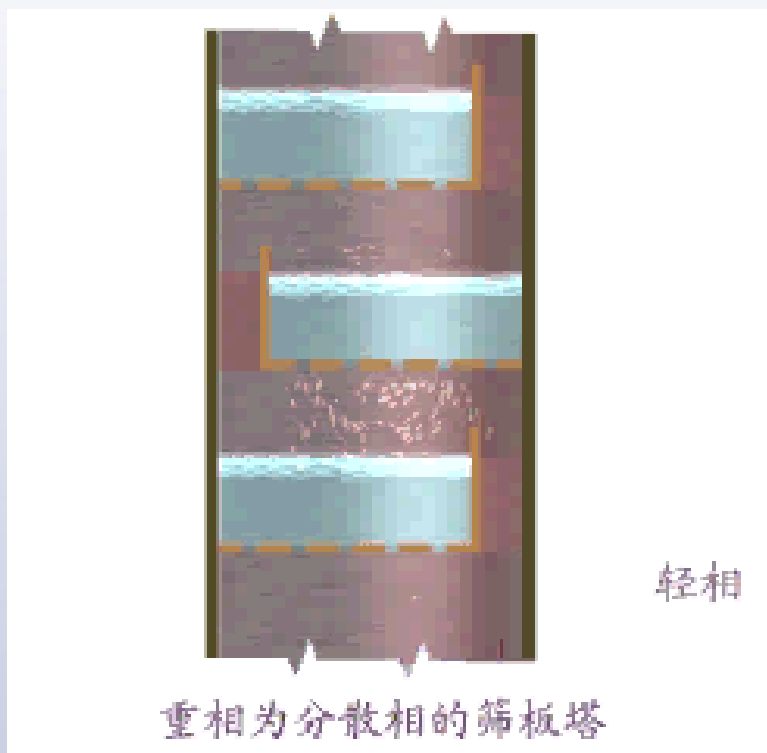
#### 11.4.1.1 混合澄清槽



## 11.4.1.2 筛板塔



轻相为分散相的筛板塔

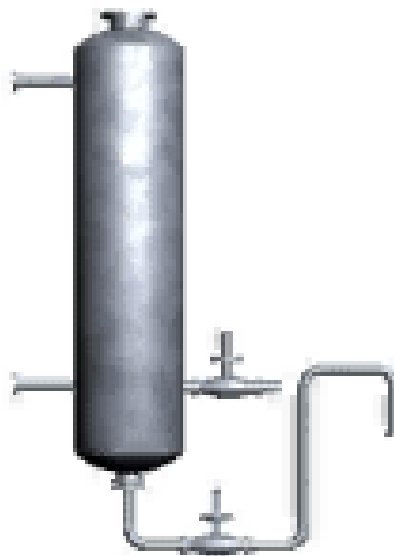


重相为分散相的筛板塔



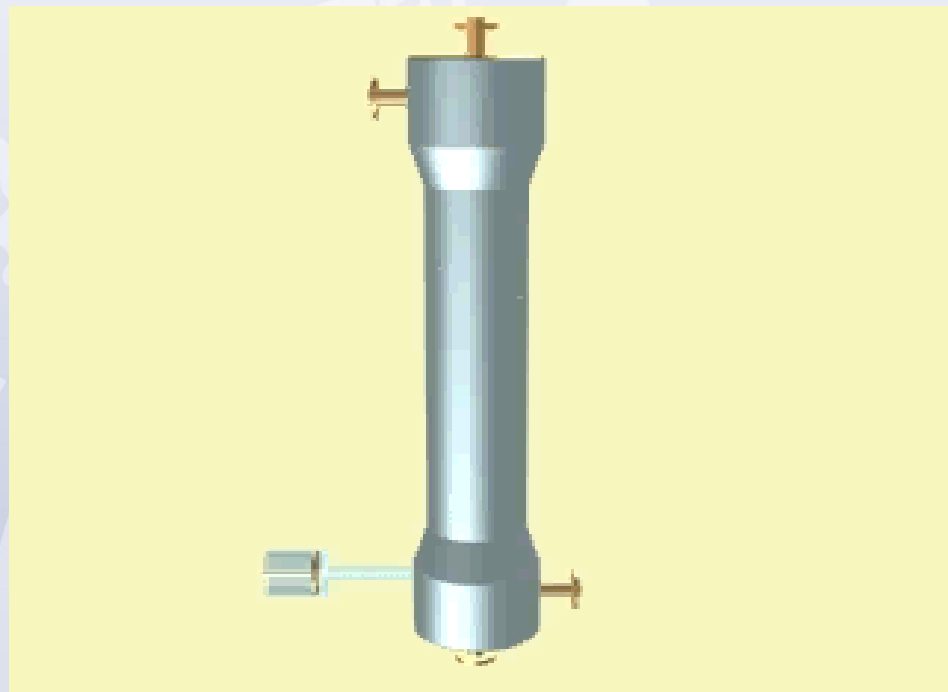


## 11.4.1.3 喷洒萃取塔



### 11.4.1.4 脉冲筛板塔

在塔内提供外加机械能以造成脉动，使物料处于周期性的变速运动之中，两液相获得较大的相对速度。传质速率很高。

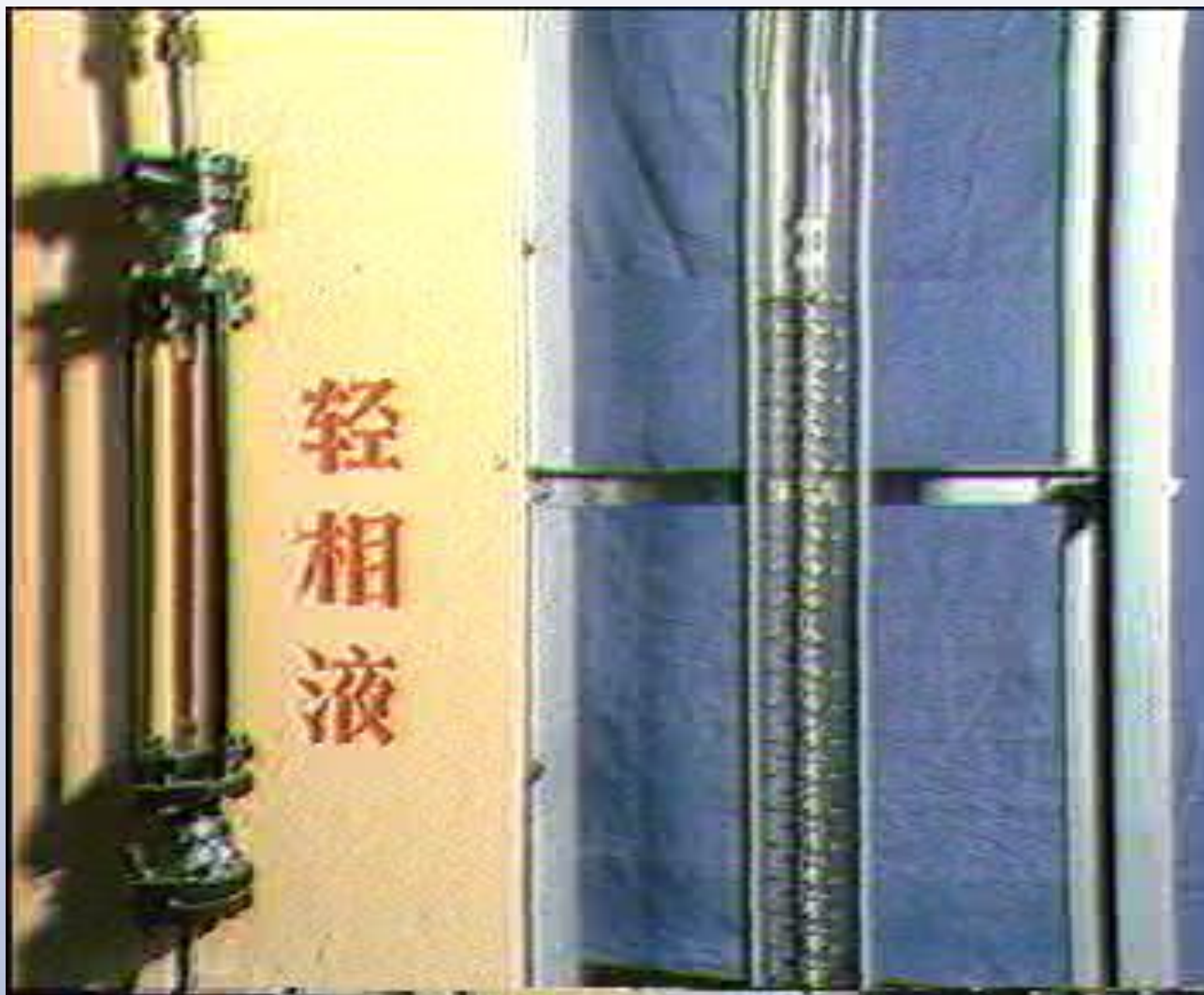


## 11.4.1.5 振动筛板塔





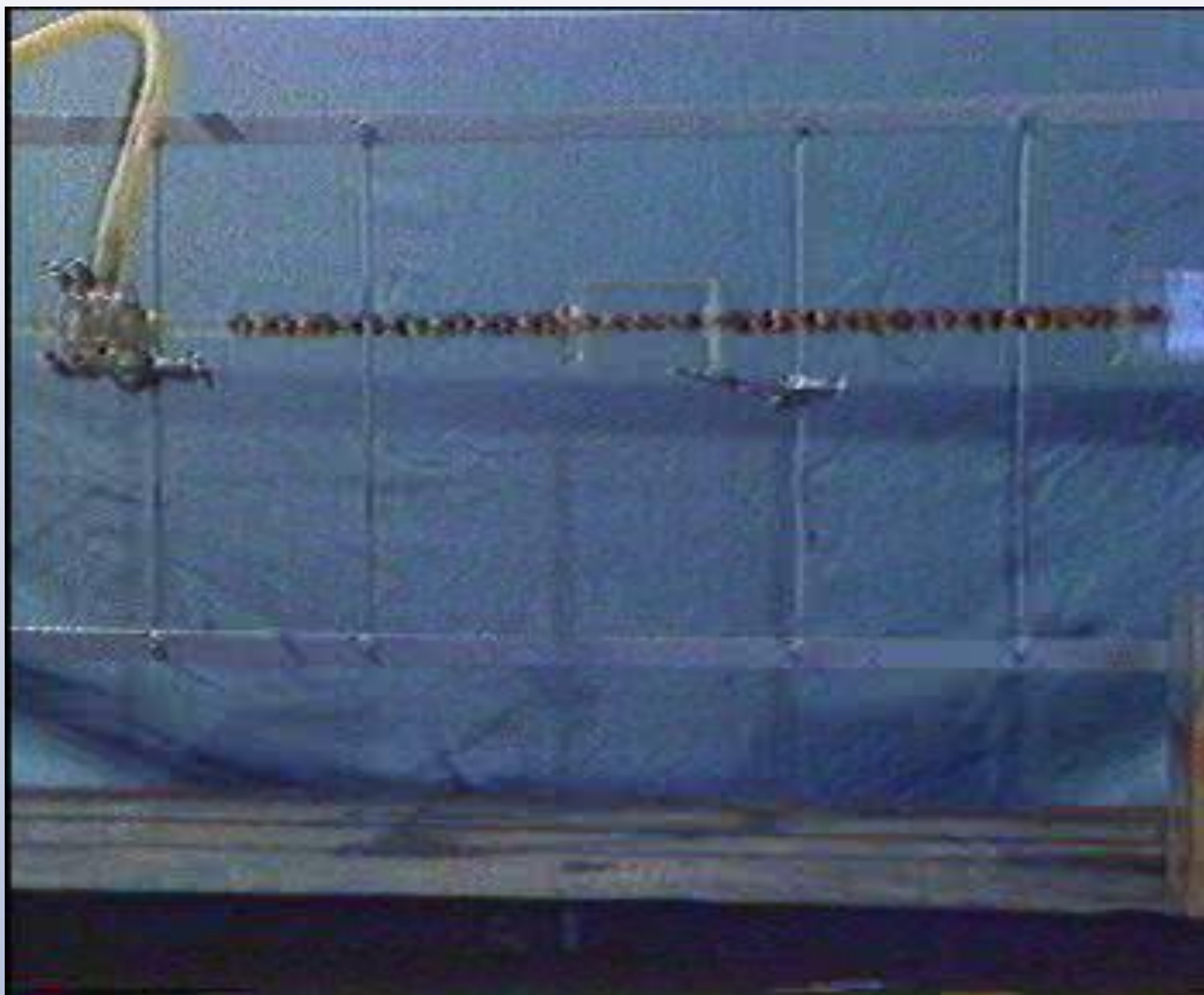
## 11.4.1.6 转盘塔



## 11.4.1.7 翻斗式萃取器



## 11.4.1.8 静态混合器





## 11.4.2 液泛现象



## 11.4.3 界面现象

