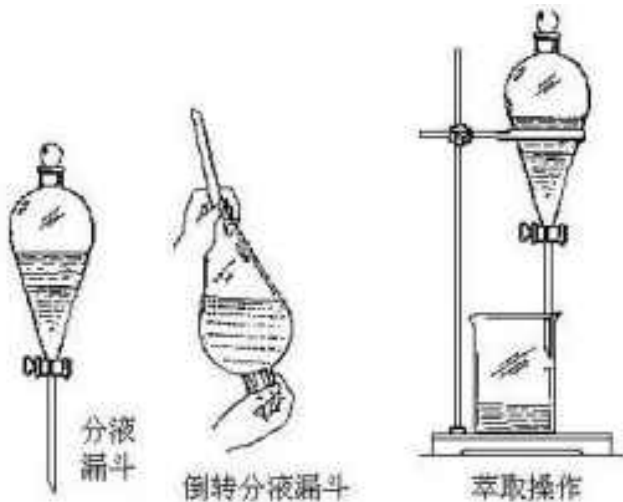




第11章 液液萃取 (1)

发展历史

- 1842年 E.-M.佩利若研究了用乙醚从硝酸溶液中萃取硝酸铀酰。1903年L.埃迪兰努用液态二氧化硫从煤油中萃取芳烃，**这是萃取的第一次工业应用**。
- 20世纪40年代后期，生产**核燃料**的需要促进了萃取的研究开发。
- 现今萃取已应用于石油馏分的分离和精制，金属的提取和分离，抗生素，香精等的提取，以及废水处理等。



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

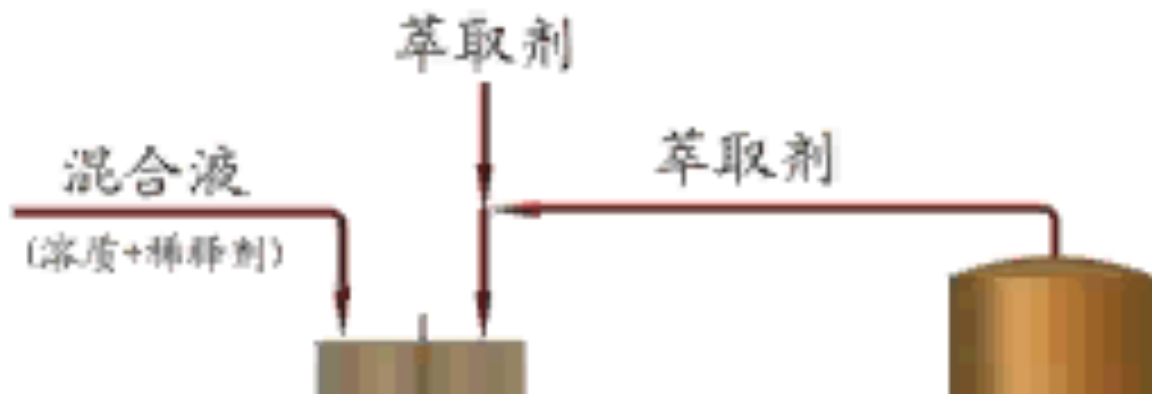
目的：液体混合物分离。

依据：液体混合物各组分

在某种溶剂中溶解度的差异。



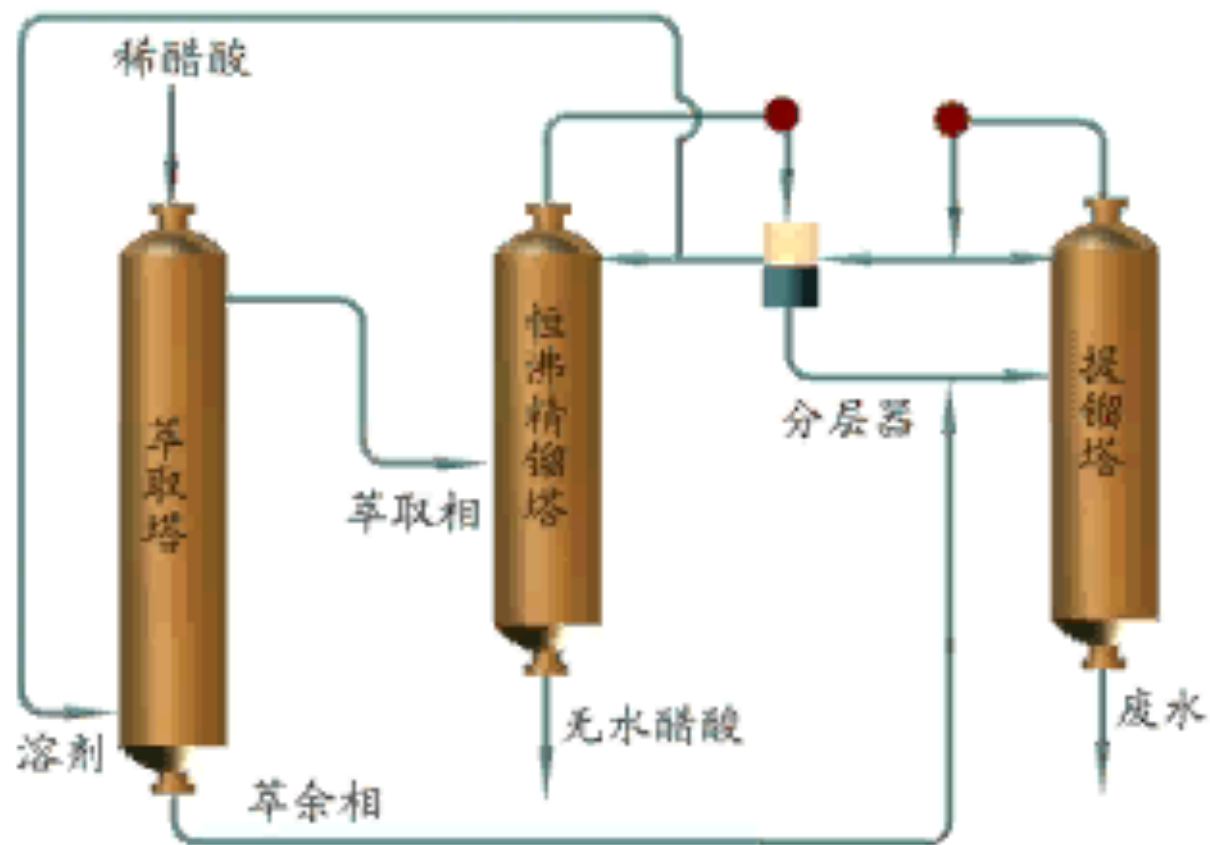
11.1.1.2 工业萃取过程



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

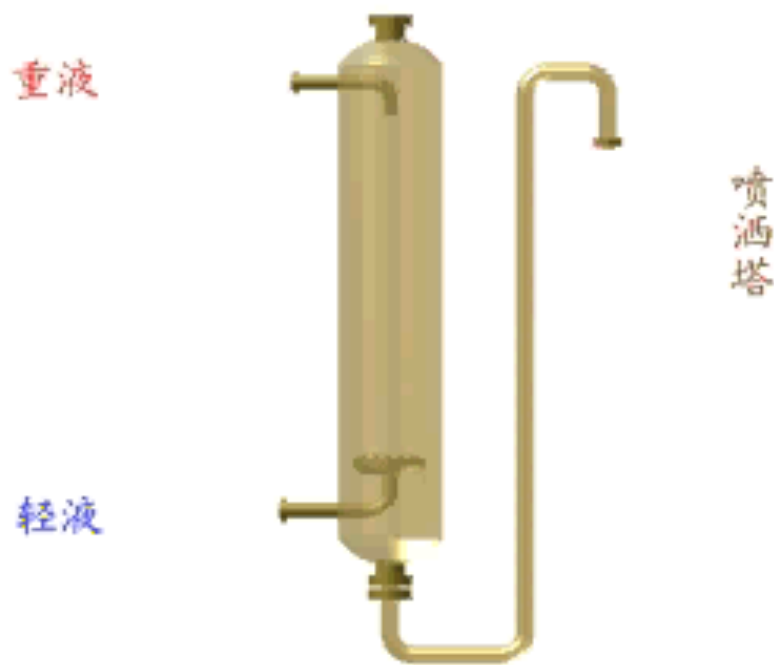
过程的经济性很大程度上取决于萃取剂的性质。

萃取剂的技术指标：

- (1) 溶解能力^高；
- (2) 选择性^低；
- (3) 与被分离组分A之间的相对挥发度要^大；
- (4) 在混合液中的溶解度要^小。

11.1.2 两相的接触方式

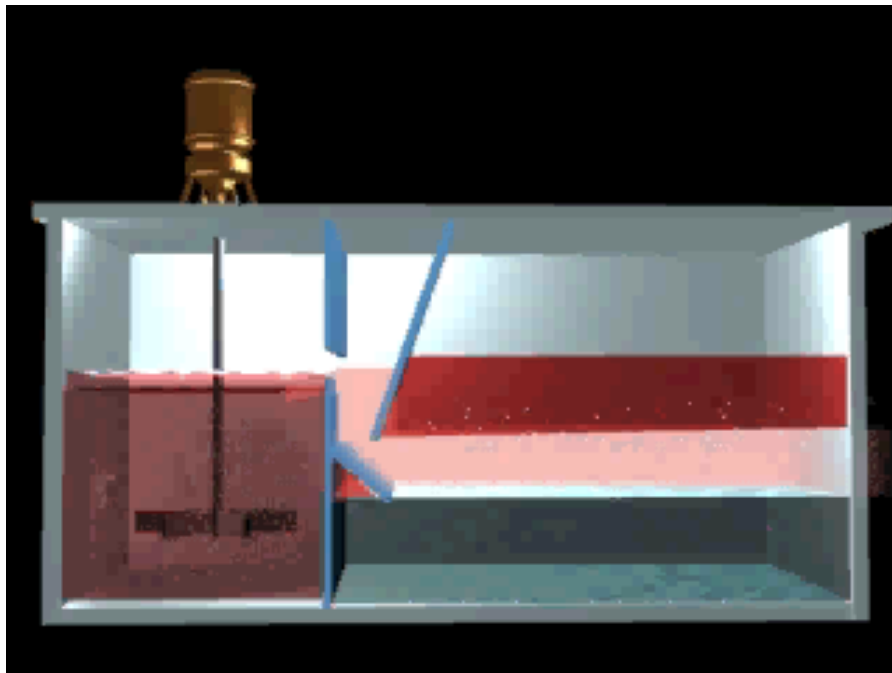
11.1.2.1 微分接触



喷洒萃取塔

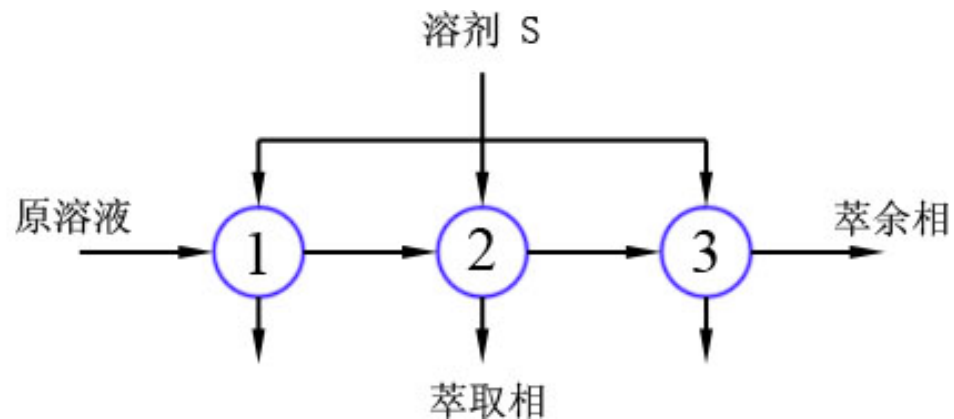
11.1.2.2 级式接触

单级连续萃取

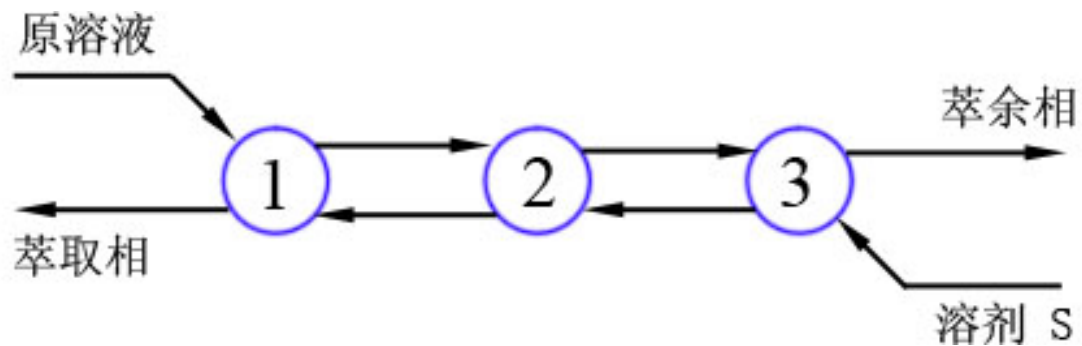


单级混合沉降槽

多级错流萃取



多级逆流萃取



11.2 液液萃取

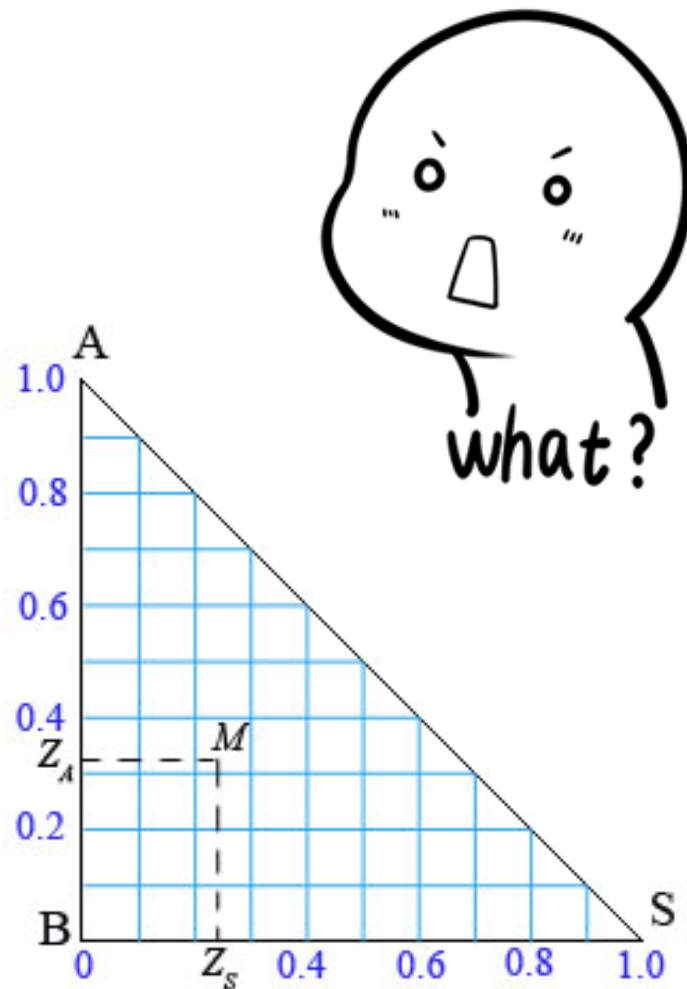
11.2.1 三角形相图

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



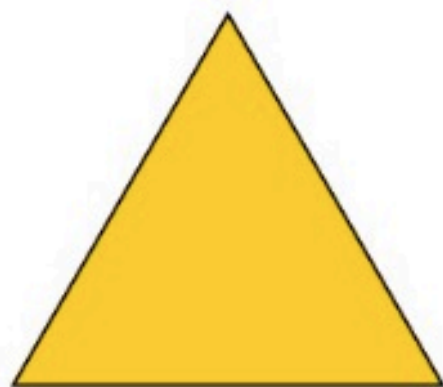
溶液组成的表示方法

三角形相图

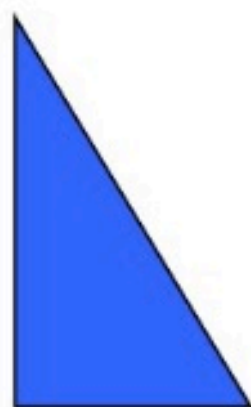
三元混合物的平衡关系，用三角形坐标图表示。



等腰直角三角形



等边三角形



不等腰直角三角形

组分的浓度以摩尔分率或质量分率表示。

A、B、S 的质量分率分别表示为： x_A x_B x_S

11.2 液液萃取

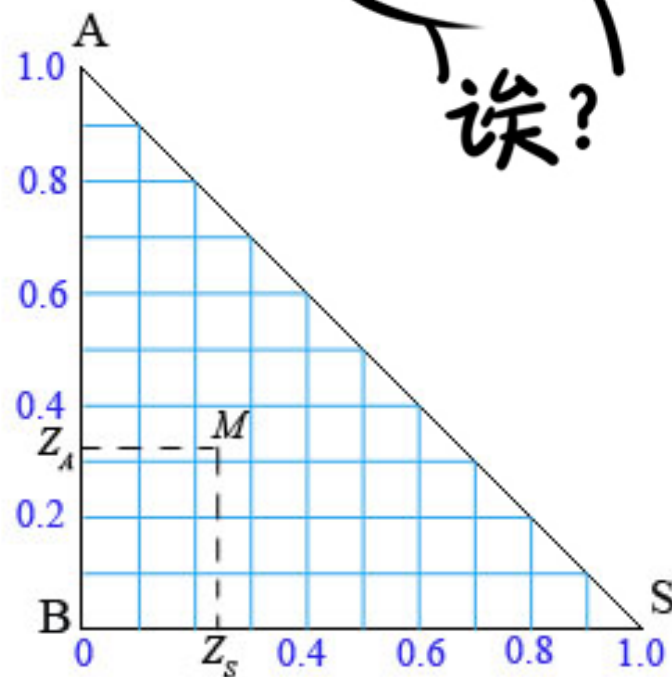
11.2.1 三角形相图

11.2.1.1 溶液组成的表示方法

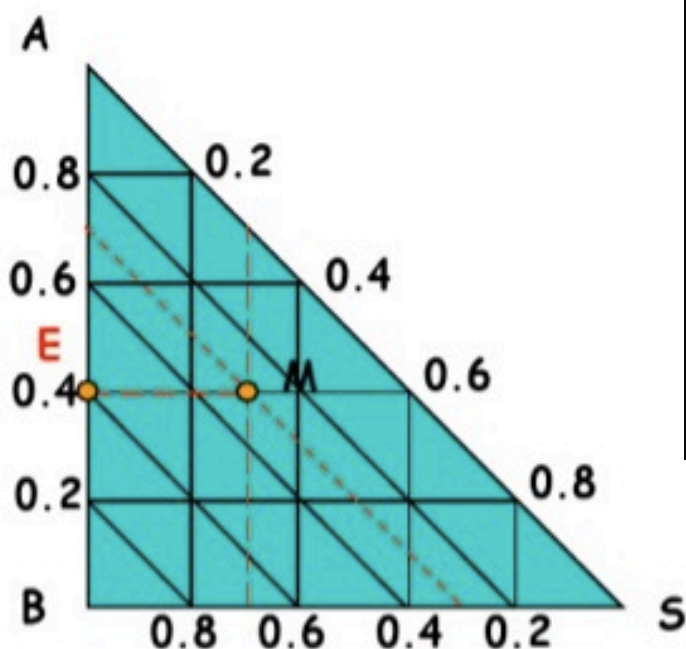
归一条件:

$$x_A + x_B + x_S = 1$$

x_i 均为质量分率



溶液组成的表示方法



三角形的三个顶点分别表示A、B、S三个纯组分。

三条边上的任一点代表某二元混合物的组成，不含第三组分

E点： $x_A = 0.4$, $x_B = 0.6$

三角形内任一点代表某三元混合物的组成。

M点： $x_A = 0.4$, $x_B = 0.3$, $x_S = 0.3$

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 $M(z_A, z_B, z_S)$ 。

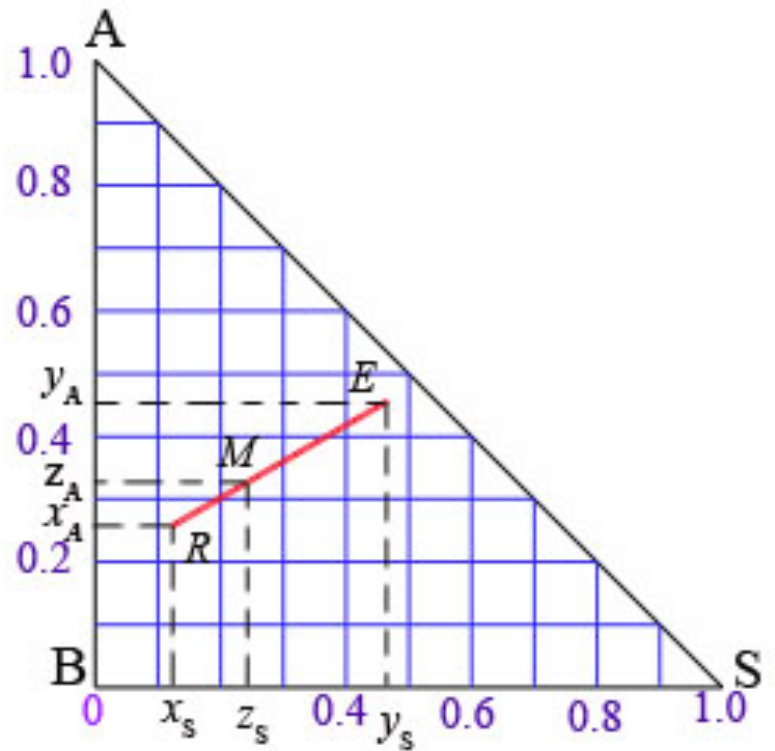
$$M = R + E$$

$$Mz_A = Rx_A + Ey_A$$

$$Mz_S = Rx_S + Ey_S$$

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

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



溶液组成的表示方法

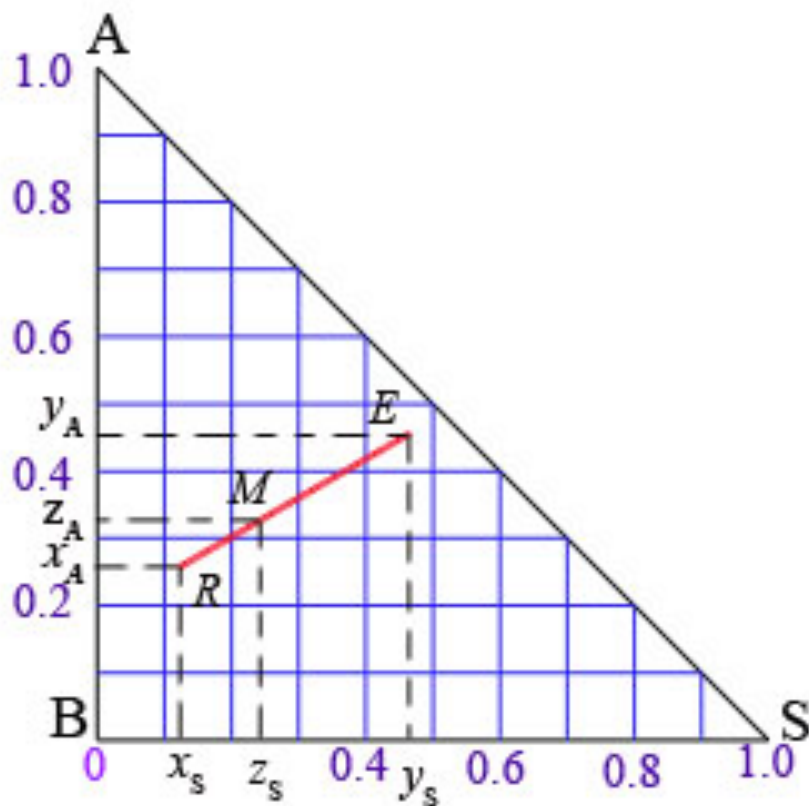
11.2.1.3 混合物的和点和差点

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**

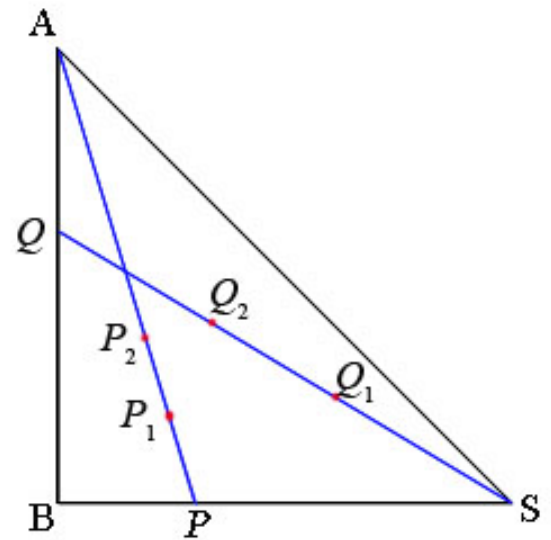
***P*₁、*P*₂ 均为*A*与*P*的和点**

***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。

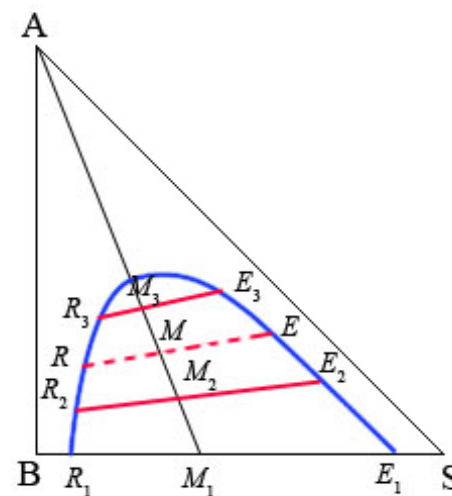
11.2.2.1 溶解度曲线和平衡联结线

溶解度曲线:

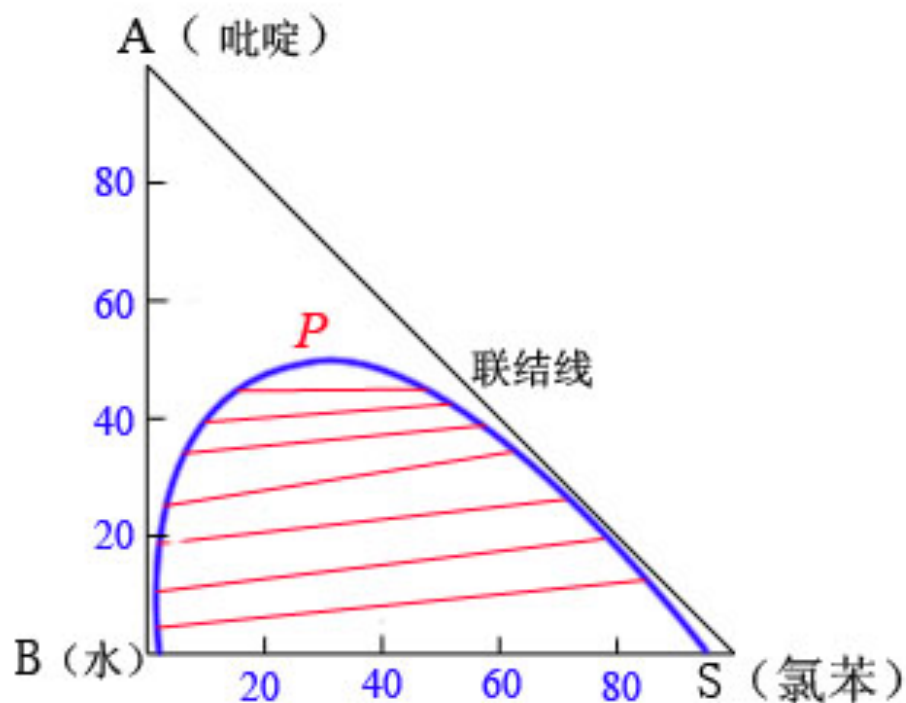
$$y_s = \varphi(y_A); \quad x_s = \varphi(x_A)$$

平衡联结线:

$$y_A = f(x_A)$$



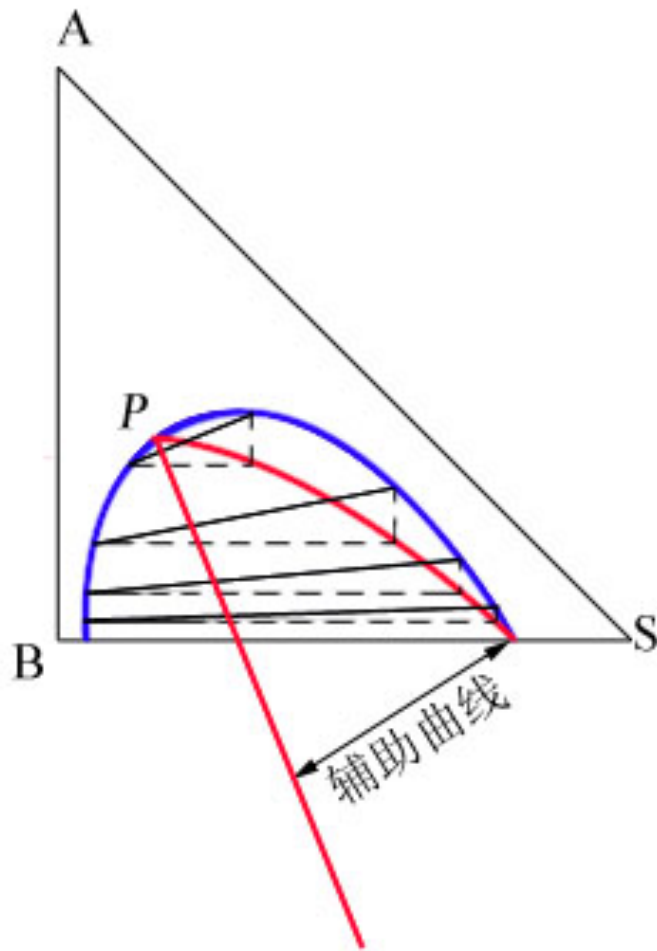
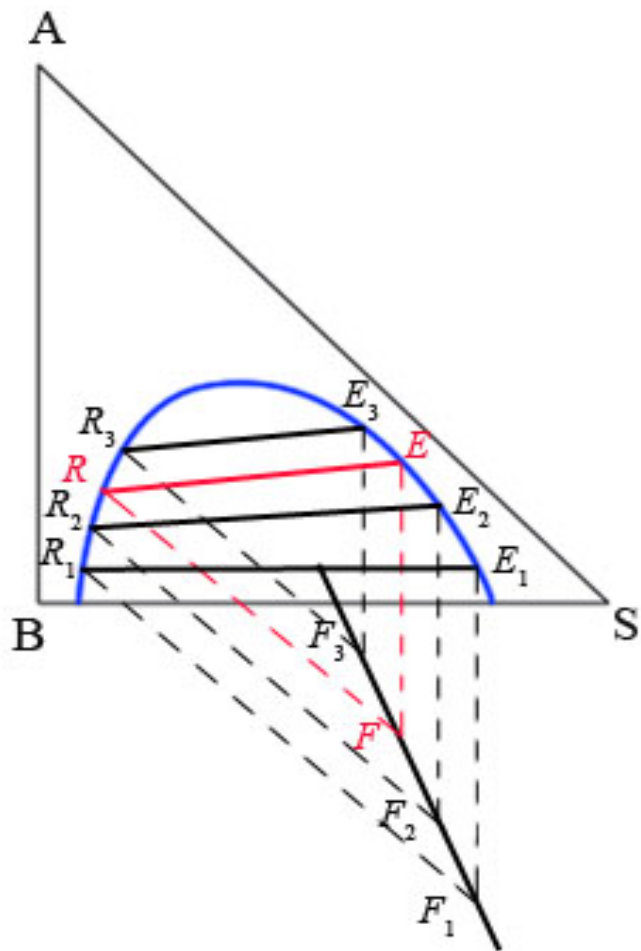
平衡联结线



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

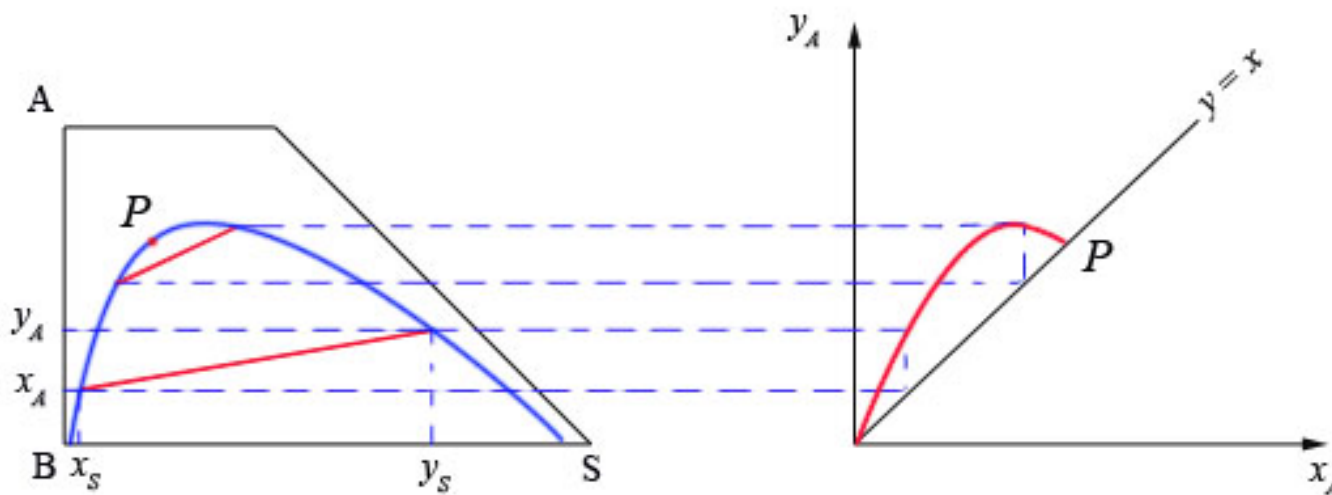


辅助曲线的作法

11.2.2.3 分配曲线与分配系数

$$y_A = f(x_A)$$

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



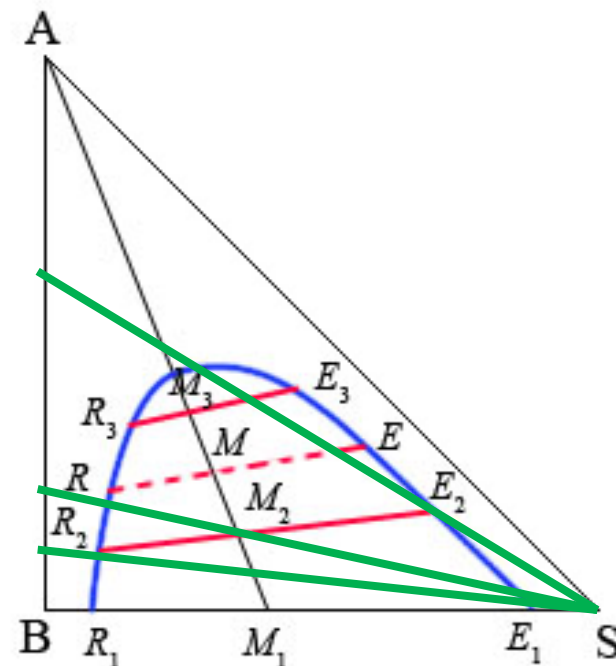
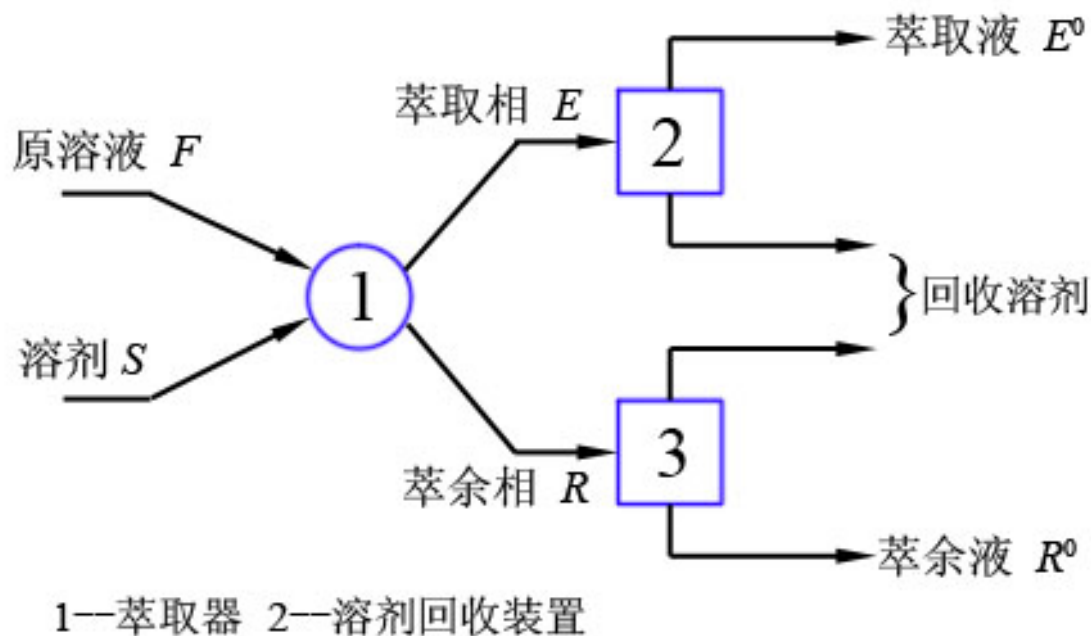
分配曲线与平衡联结线的关系

11.2.3 液液相平衡与萃取操作的关系

11.2.3.1 级式萃取过程的图示



Q: E^0 , F , R^0 如何表示?



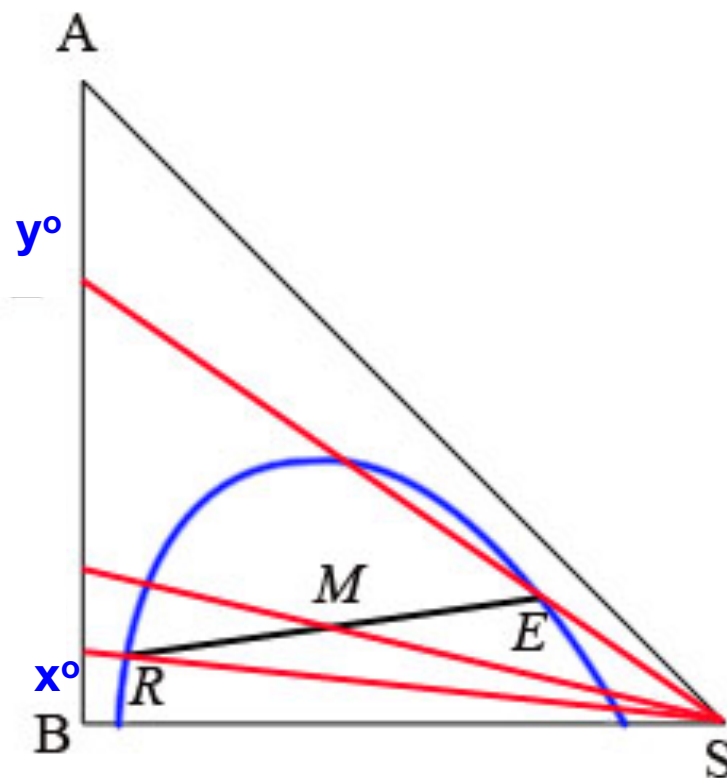
单级萃取过程

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

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

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

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 β 表示溶质 A 在两液相中浓度的差异

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

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

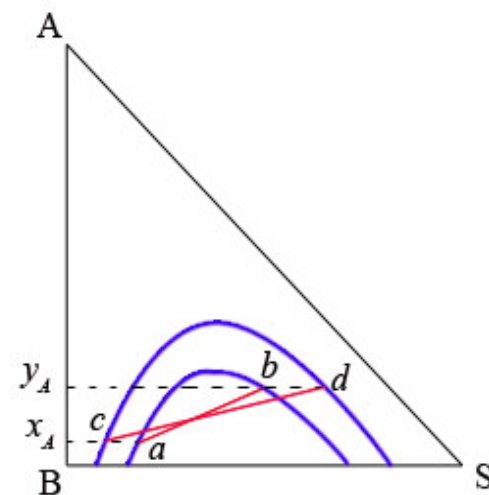
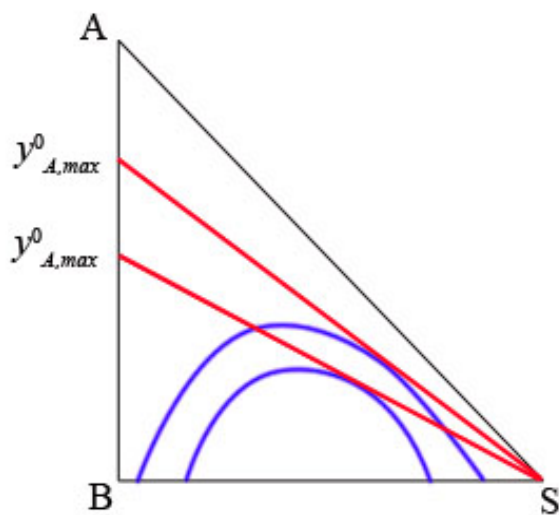
$\beta > 1$ ，能萃取分离；

$\beta = 1$ ，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。



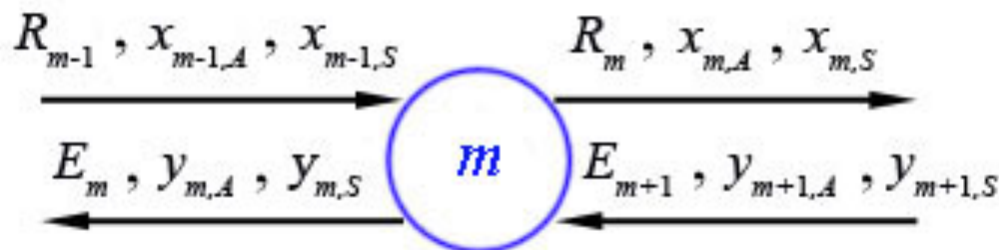
互溶度对萃取过程的影响

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

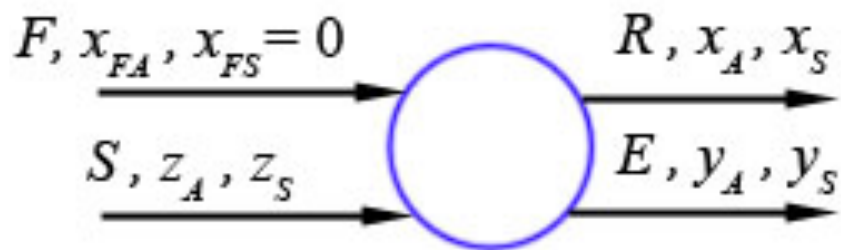
11.3.2.1 单级萃取的解析计算

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

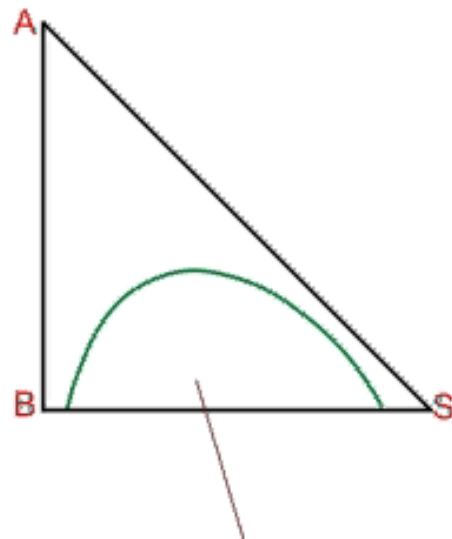
已知： $F, S, x_{FA}, x_{FS}, z_A, z_S$ 。

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

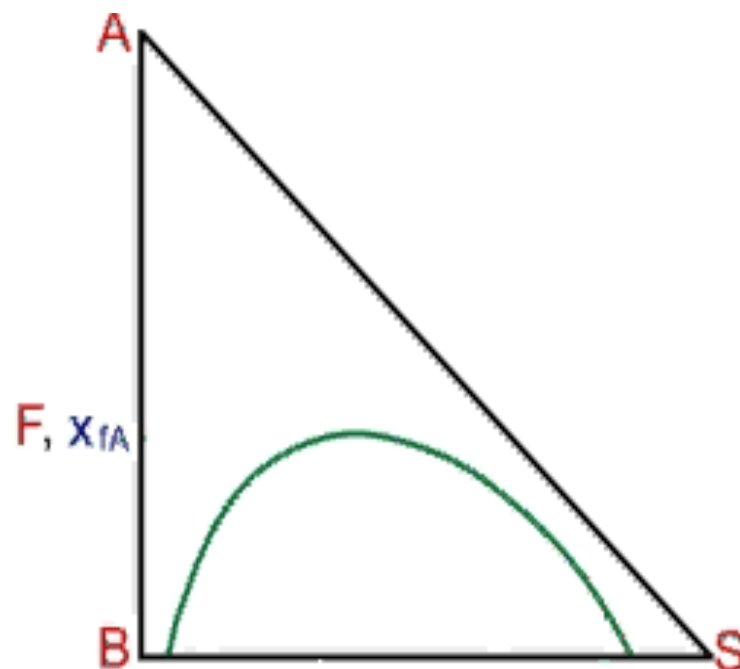
F, x_{FA} 一定, $S \uparrow, M \rightarrow S$,
以 C 点为限。

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

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

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

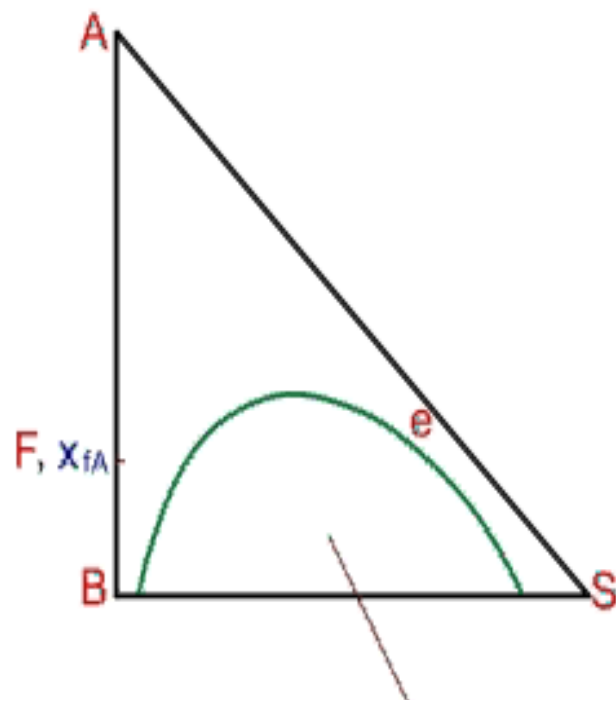


单级萃取操作的分离范围

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，料液重为 100kg ，含溶质A为 40kg ，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 kg ？

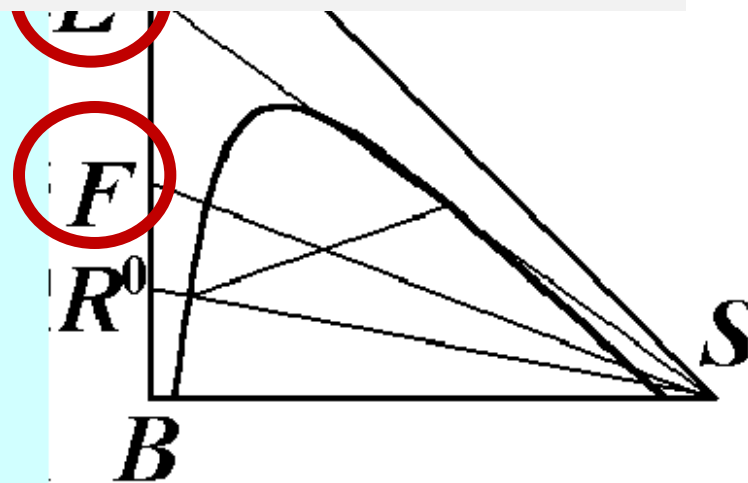
解： $x_{FA} = 0.40$, $x_{FB} = 0$, $F = 100\text{kg}$

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

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

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

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



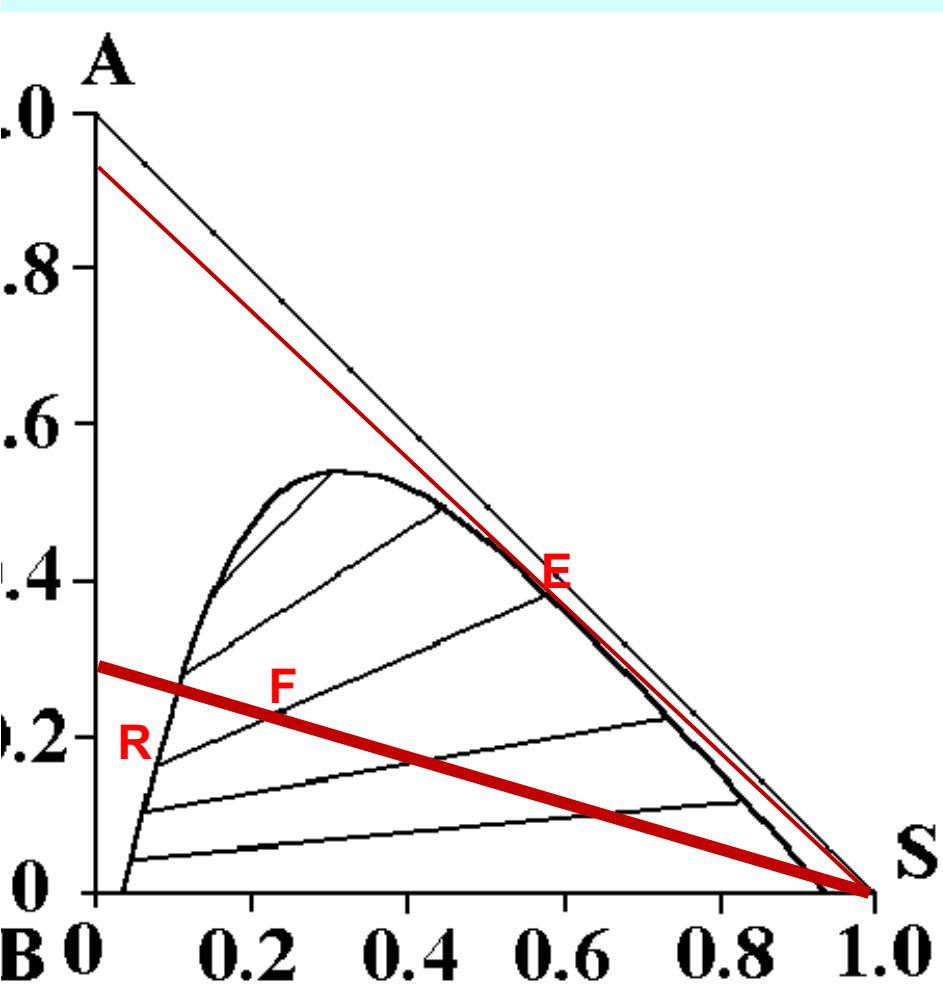
例2 某三元物系的溶解度曲线与平衡联结线如图所示。用纯溶剂对100kg进料进行单级萃取，

$x_{FA} = 0.3$ (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 $x_A = 0.16$

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

