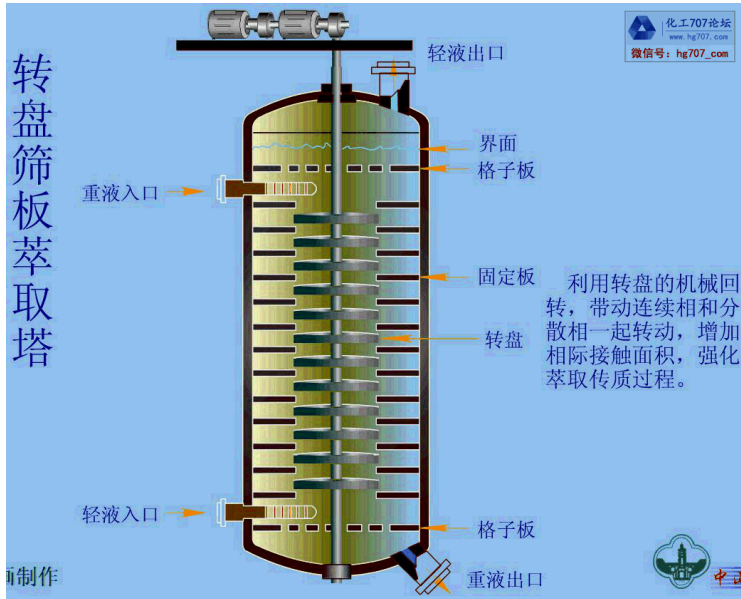
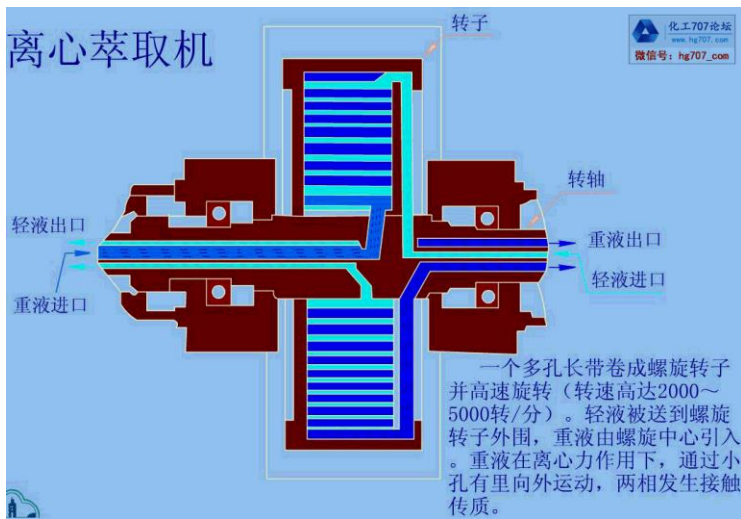


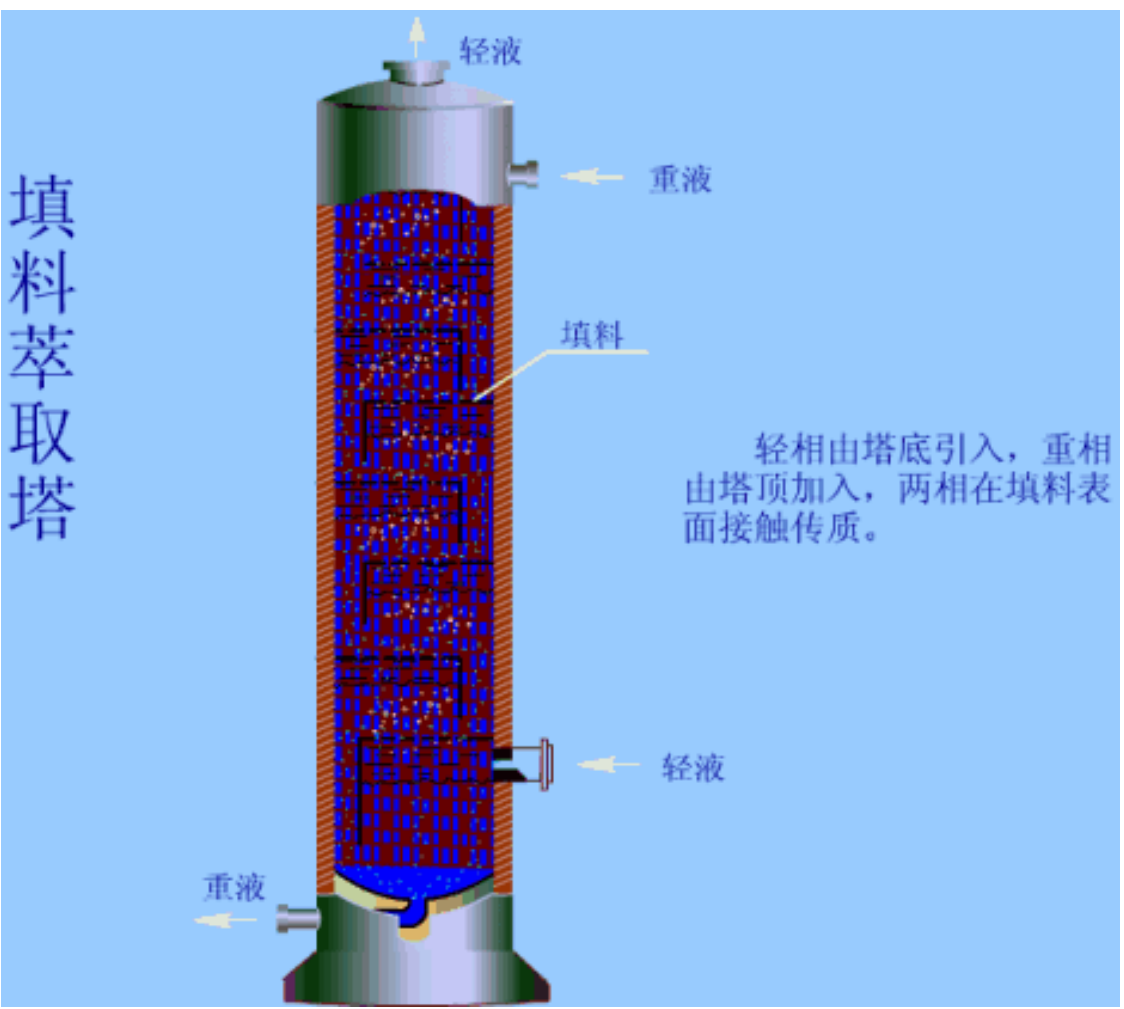
转盘筛板萃取塔



离心萃取机



填料萃取塔



第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

9.2 液液平衡原理(Phase equilibria, 2 class hour)

9.3 萃取过程计算

(Calculation of extraction processes, 3 class hour)

9.4 萃取设备 (Extraction Equipment, 2 class hour)

9.5 萃取过程的新进展

(New development in extraction techniques)

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

9.1.1 液液萃取原理(Principles of Extraction)

9.1.2 工业萃取过程(Industrial extraction processes)

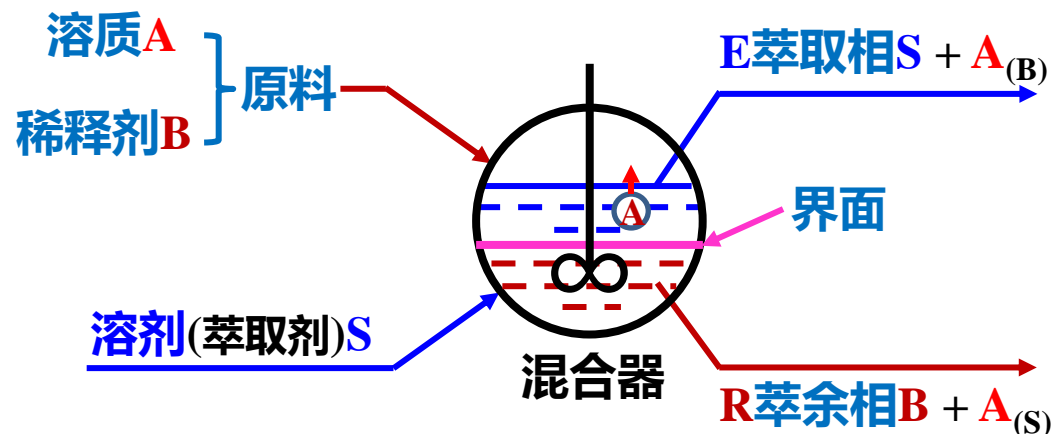
9.1.3 萃取过程的经济性(Economy of extraction processes)

(1) **萃取定义** 液液萃取—利用液体混合物各组分在溶剂中的溶解度差异而实现分离

(2) **萃取过程**

① **原料与溶剂**。设有一原料液，有溶质A和稀释剂B两组分，为使A与B尽可能分离完全，选择一种溶剂作为：

萃取剂S { 对A的溶解能力越大越好，
与B的互溶程度越小越好。



② **萃取步骤**。a) 将原料与萃取剂加入混合器中，充分搅拌接触，促进溶质A以小液滴形式通过两液相间的界面，由原料液向萃取剂中传递。b) 停止搅拌，两液相在混合器中因密度差 $\Delta\rho$ 沉降分为两层。

③ **萃取相** 混合器中上层以萃取剂S为主，溶有较多的溶质A，称萃取相(Extract)，用E表示；
萃余相 下层以稀释剂B为主，含未被萃取完的剩余溶质A，称萃余相(Raffinate)，用R表示。

(3) 萃取剂要求

① **部分互溶**。萃取剂不能与被分离的混合物完全互溶，**只能部分互溶**；否则，充分搅拌后只存在一个液相，无法实现萃取分离。

② **选择性高**。萃取剂对A、B两组分有**不同的溶解能力**，即溶剂具有选择性。若溶剂S对A、B两组分等比例溶解，无法实现分离目的。萃取剂**S**对溶质**A**是优良溶剂，对稀释剂**B**不良溶剂，选择性溶解度用**选择性系数 β** 定量表示：

$$\beta = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{\boxed{y_A/y_B}}{\boxed{x_A/x_B}}$$

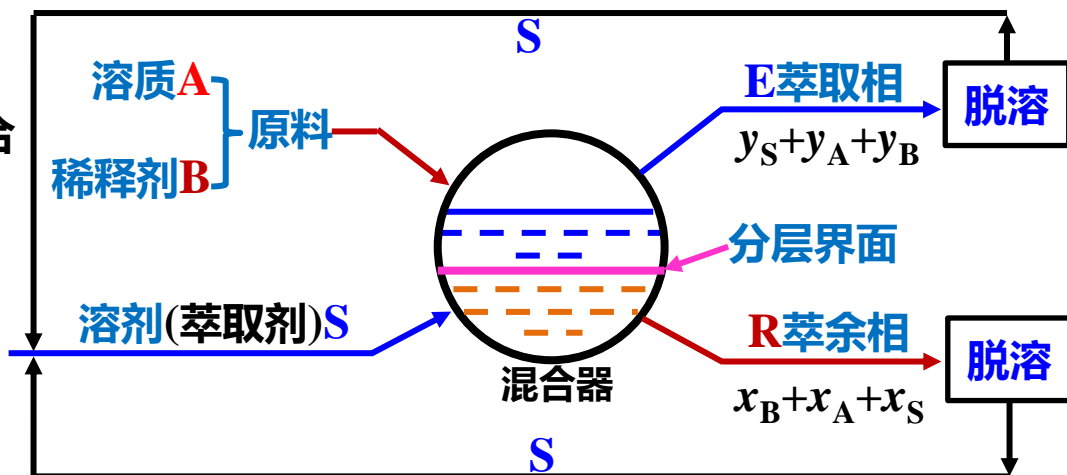
萃取相中A与B
摩尔分数之比
萃取相中A与B
摩尔分数之比

β 越大，萃取
分离效果越好

$$\alpha_{AB} = \frac{v_A}{v_B} = \frac{P \cdot y_A/x_A}{P \cdot y_B/x_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$$

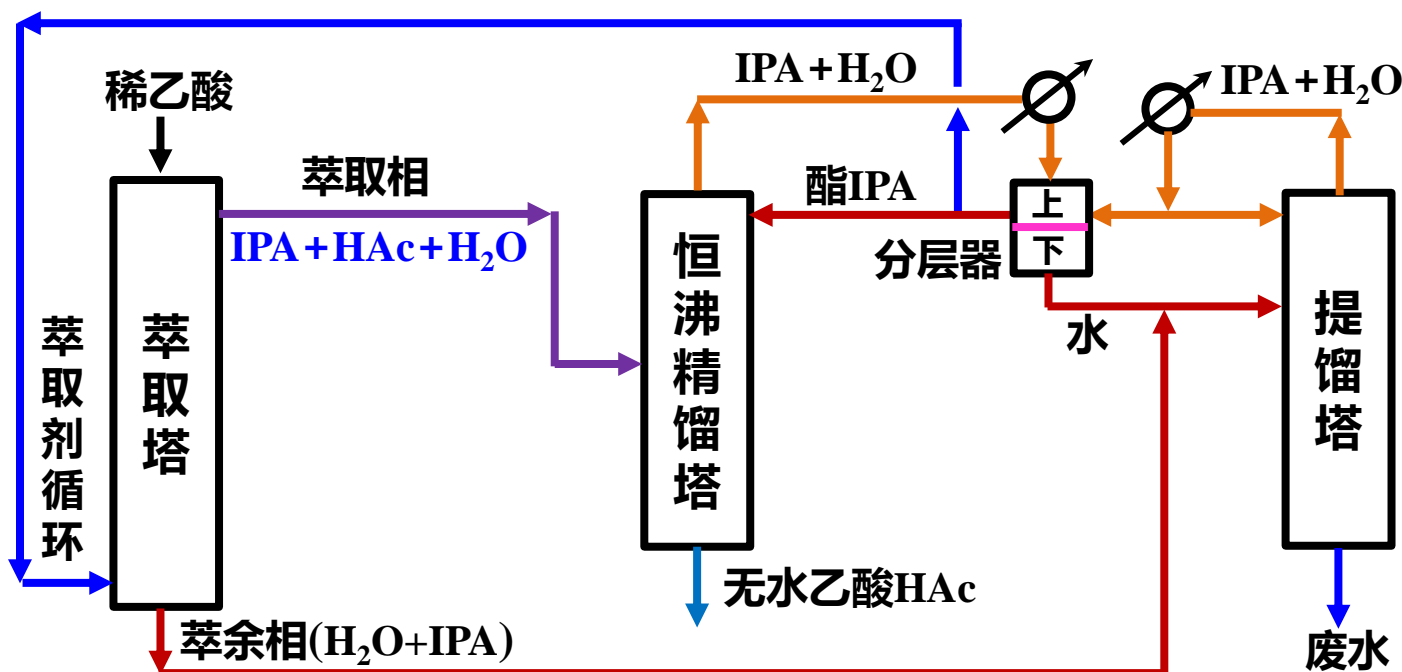
③ **有密度差**。萃取剂与被分离的混合物有一定的 $\Delta\rho$ ，萃取与萃余两相容易**分层分离**。

④ **易于回收**。分层后的萃取与萃余相，用蒸馏方法脱溶，**回收溶剂**循环用，要求**S**与**A**、**B**的相对挥发度 α 大，不形成恒沸物。



(4) 工业应用 以《乙酸 + 水溶液萃取加恒沸精馏生产无冰醋酸》为例说明

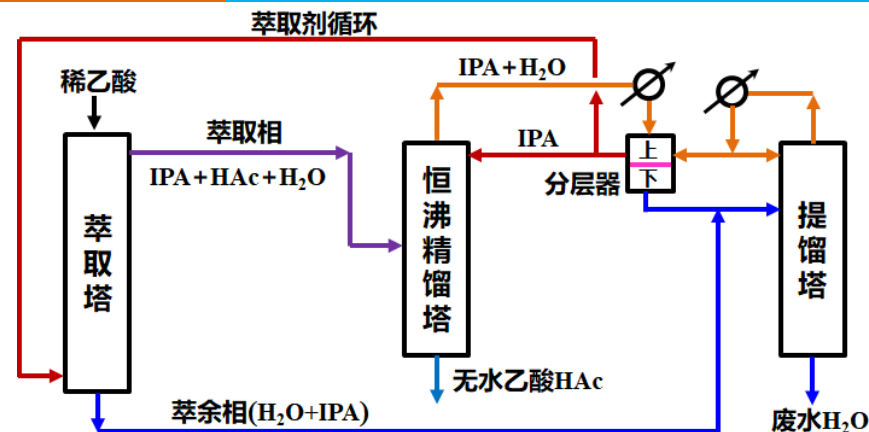
(1) 液液萃取。稀醋酸从萃取塔顶连续加入，萃取剂乙酸异丙酯(IPA)从塔底部加入逆流萃取，离开塔顶的萃取相作为恒沸塔原料，离开塔底的萃余相作为提馏塔原料。



(2) 恒沸精馏。萃取相中的IPA与H₂O能形成非均相恒沸物。在恒沸塔中，H₂O被IPA带至塔顶，恒沸物经冷凝器冷凝后分层，上层是酯相，一部分回流，一部分循环至萃取塔底使用，下层是水相：H₂O + IPA(少量)，作为提馏塔原料。恒沸塔塔底获得无水HAc。

(3) 提馏脱水。萃取塔底部的萃余相主要：H₂O + IPA(少量)，与分水器的水相汇合并进入提馏塔，IPA与H₂O的恒沸物从塔顶经冷凝后，部分去分水器，部分回流，塔底排出废水。

(5)适用场合。 萃取过程本身并没有直接完成分离任务，而只是将一个难于分离的混合物转变为两个易于分离的混合物。因此，萃取过程在**经济上**是否优越，取决于**后续两个分离过程**是否比原溶液的**直接分离**更容易实现。下列几种情况采用萃取过程较为有利：



- ①溶质较稀。** 当溶质**A**浓度很稀，且B是轻组分，须将**大量B**汽化，蒸馏法回收A的单位**能耗过大**。例如，从**稀苯酚水溶液**回收苯酚，可用萃取先将苯酚富集在萃取相中，然后对萃取相进行蒸馏，可使能耗显著降低。
- ②难分体系。** 当需分离的组分是**恒沸物**或**沸点相近**时，普通蒸馏方法不适用。除采用恒沸蒸馏或萃取蒸馏外，采用**先萃取、后蒸馏**的方法较为经济。例如，以环丁砜为溶剂，采用萃取和萃取蒸馏相结合的方法，分离重整油中的芳烃与未转化的烷烃(非芳)——称“**芳烃抽提**”。
- ③热敏物质。** 当需提纯或分离的组分(如药物)**不耐热**时，采用蒸馏需要在高真空下进行，而采用常温下的萃取操作过程，可避免物料受热损坏，能耗更为经济。
- ④资源环境。** 以节约能耗的萃取过程在工业中获得较快发展；萃取在**资源开发**(如湿法冶金使**贫矿**开采和稀有金属提取如金、钯、铂、铑等成为可行)，和**环境保护**(废水脱酚)等方面广泛应用。

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

✓ **9.2 液液平衡原理** (Phase equilibria, 2 class hour)

9.3 萃取过程计算

(Calculation of extraction processes, 3 class hour)

9.4 萃取设备 (Extraction Equipment, 2 class hour)

9.5 萃取过程的新进展

(New development in extraction techniques)

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

9.2 液液平衡原理(Phase equilibria, 2 class hour)

✓9.2.1 三角形相图(Triangular diagram)

9.2.1.1 三元组成的表示方法

9.2.1.2 溶解度曲线

9.2.1.3 分配系数

9.2.1.4 测定相平衡的实验方法

9.2.1.5 液液平衡数据的预测、关联及检索

9.2.2 三角形相图在单级萃取中的应用

(Application of triangular diagram in single-stage extraction)

9.2.1.1 三元组成表示法

吸收基础是溶解平衡，相平衡常数： m ， p_A-x' 曲线；萃取基础：液液平衡选择性系数： β ，溶解度曲线
蒸馏基础是气液平衡，相平衡常数： α ， $x-y$ 图。

(1) 萃取组分数

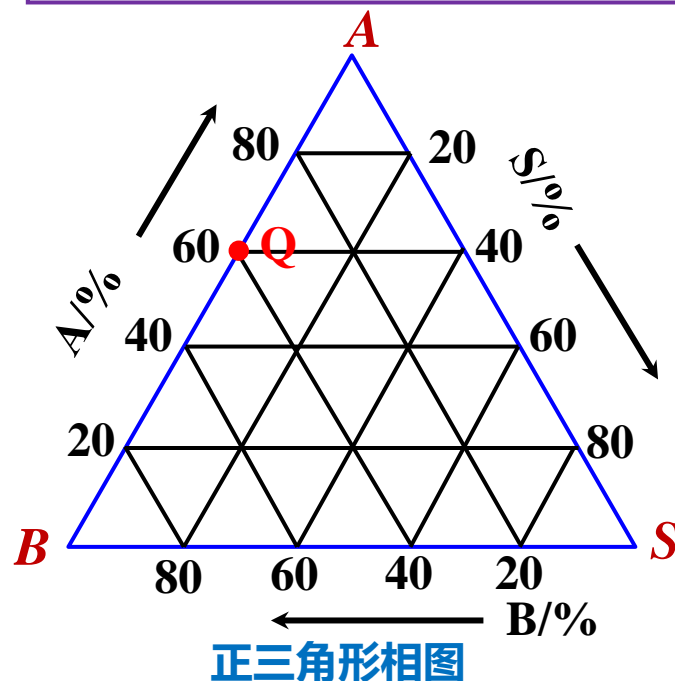
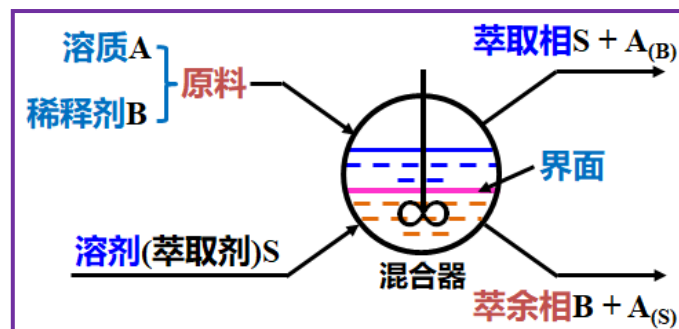
萃取至少存在3个组分：溶质A、稀释剂B和萃取剂S。最简单的三元体系，若S与B互溶度可忽略，则E和R分别只含两个组分，相平衡关系类似于吸收中直角坐标表示的溶解度曲线。通常：
S与B部分互溶，E(S, A, B)、R(B, A, S) 都分别含有3个组分

(2) 正三角形相图

①三顶点。 $\triangle ABS$ 的3个顶点三个纯物质：上顶点代表溶质A，左下顶点代表稀释剂B，右下顶点代表萃取剂S。

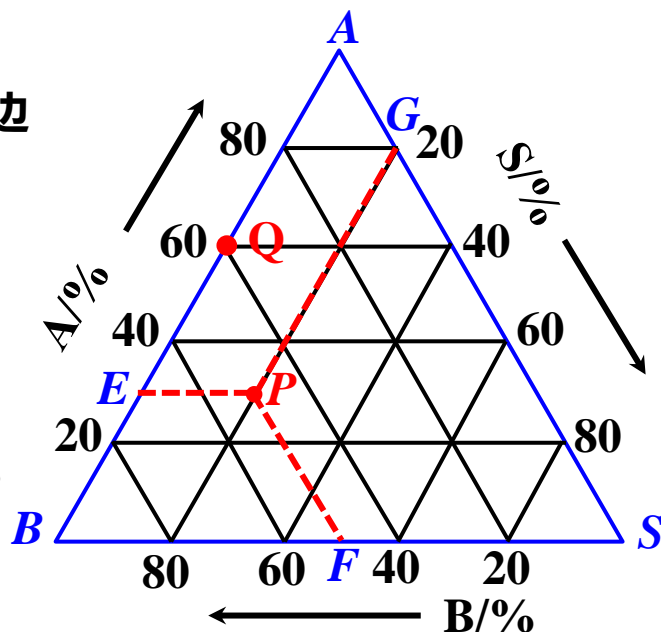
②三条边。3条边都分为100等分，通过各边的等分点作平行于三条边的直线。

③边上点。位于三条边上的点表示某二元混合物，如BA边上点Q代表一组AB二元混合液：含A60%，含B40%，含S为0，线段QB表示A的百分率，QA表示B的百分率

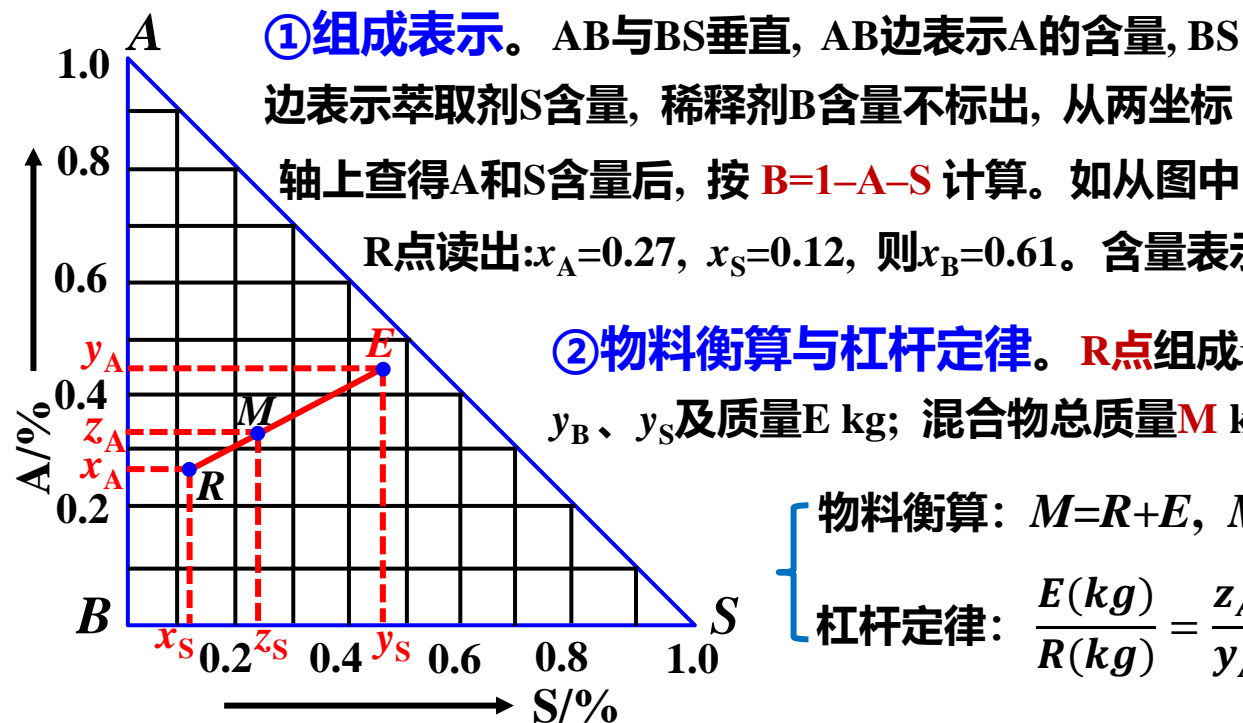


9.2.1.1 三元组成表示法 (2)正三角形相图

④△内点。△内任一点P代表一组三元混合物，其组成可用各边上的长度表示。通过点P作底边SB的平行线PE，交BA边于E点，线段BE表示溶质A的含量为30%，同理作PF//AS、PG//AB，线段SF表示B的含量为50%，AG表示S的含量为20%



(3)直三角形相图



①组成表示。AB与BS垂直，AB边表示A的含量，BS边表示萃取剂S含量，稀释剂B含量不标出，从两坐标轴上查得A和S含量后，按 $B=1-A-S$ 计算。如从图中

R点读出： $x_A=0.27$ ， $x_S=0.12$ ，则 $x_B=0.61$ 。含量表示：质量、摩尔、体积分数均可。

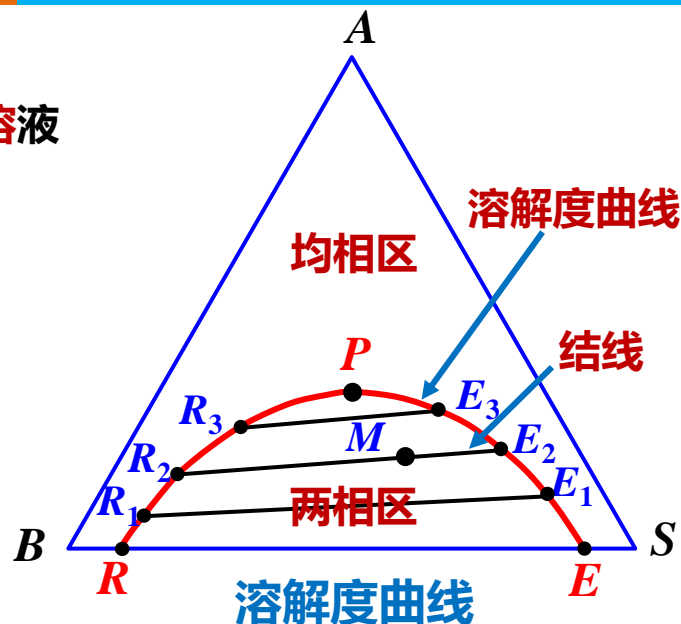
②物料衡算与杠杆定律。R点组成 x_A 、 x_B 、 x_S 及质量Rkg；E点组成 y_A 、 y_B 、 y_S 及质量E kg；混合物总质量M kg，组成 z_A 、 z_B 、 z_S 。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{物料衡算: } M=R+E, \quad Mz_A=Rx_A+Ey_A, \quad Mz_S=Rx_S+Ey_S \\ \text{杠杆定律: } \frac{E(\text{kg})}{R(\text{kg})} = \frac{z_A - x_A}{y_A - z_A} = \frac{z_S - x_S}{y_S - z_S} = \frac{\overline{MR}}{\overline{EM}} \end{array} \right.$$

9.2.1.2 溶解度曲线(双结点曲线)

①**双结点曲线**。右图是在一定温度条件下,形成一对部分互溶液相的三元体系的双结点曲线: $RR_1R_2R_3PE_3E_2E_1E$

②**部分互溶液相**。在A、B组成的二元体系中,若加入三组分S混合后,只形成一个均相溶液,则不能进行萃取操作,只有形成互不相溶的液相才有实际意义。除了形成一对部分互溶液相外,还有形成二对、三对部分互溶液相。另外,还有形成固相的情形。本章只讨论形成一对部分互溶液相的情况—**双结点曲线**。



③**均相与两相区**。图中位于曲线所包围区域外的点,表示该混合物为均相;而曲线RPE线上及以内的点,表示该点混合物可形成两个组成不同的液相,曲线范围内称为**两相区**

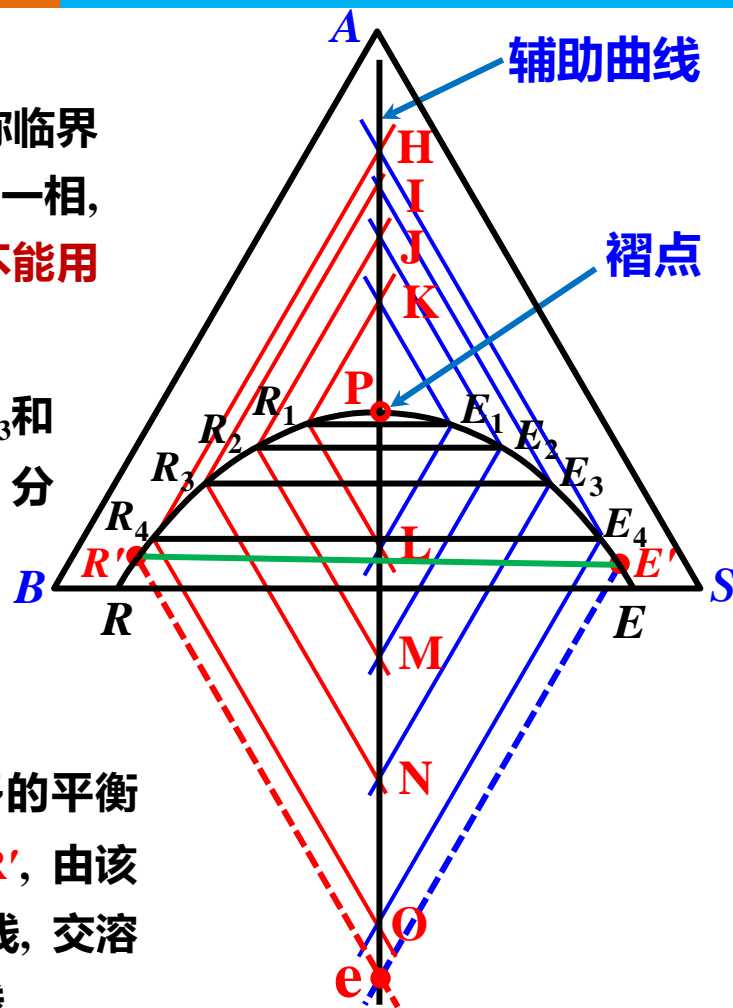
④**共存相与结线**。曲线RPE代表了饱和溶液的组成。例如一个组成为M的混合物,形成两个液相,组成分别为 R_2 和 E_2 ,这两个液相称为**共存相**(也称共轭相)。在一定的温度条件下,两液相处于平衡状态。连接 R_2 和 E_2 的线称为**结线**,由于在两相区内任一混合物都可分成两个平衡液相,故原则上可以得到无数条结线,如图中的 R_1E_1 、 R_2E_2 、 R_3E_3 等

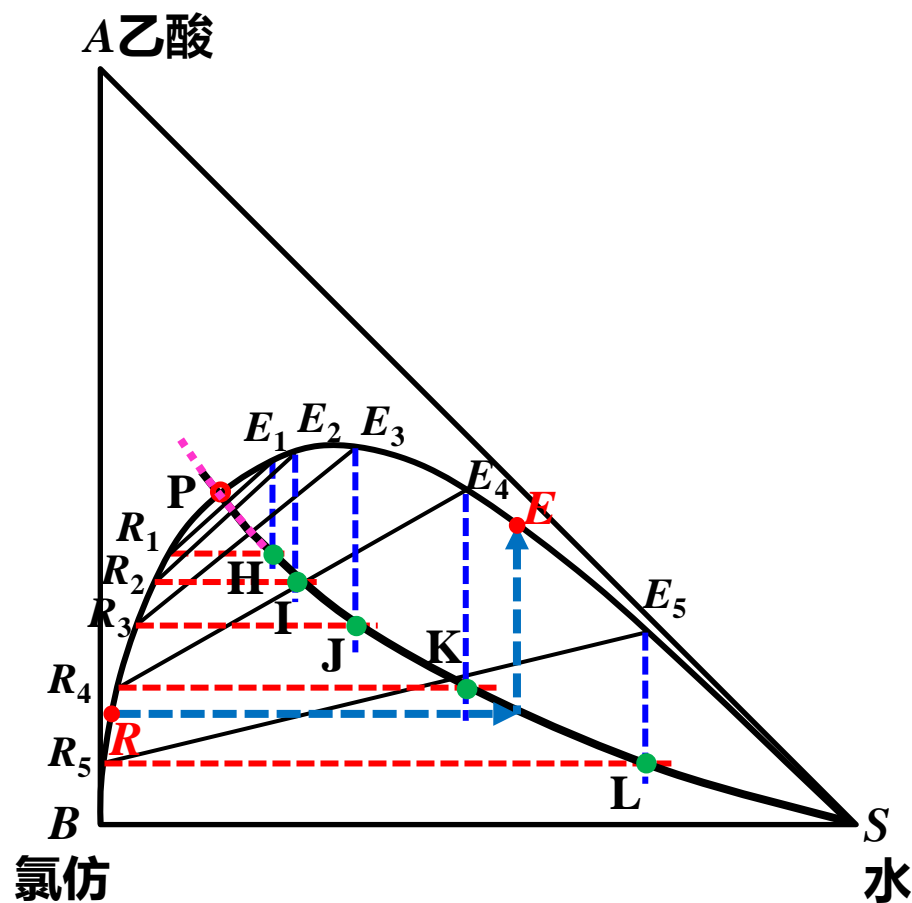
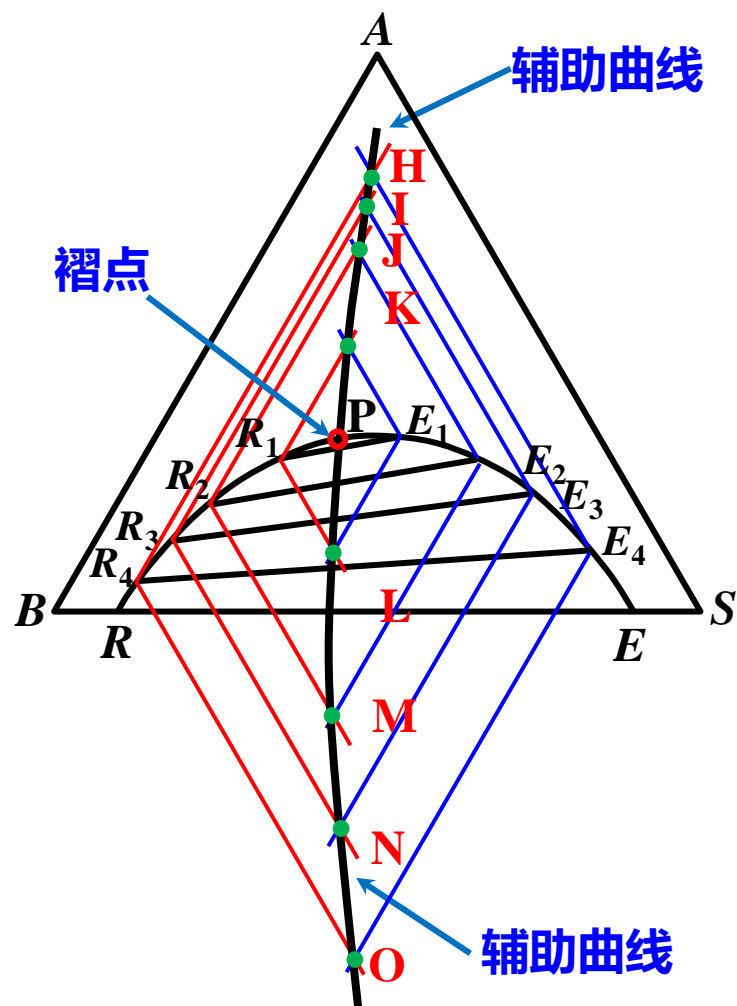
9.2.1.2 溶解度曲线

⑤ **褶点及位置确定**。图中的P点称为**褶点**(plait point, 也称临界混溶点), 它位于溶解度曲线上。在该点处, **两相消失而变为一相**, 即两个共存相的组成相同。显然, 褶点处的三元混合物已**不能用萃取方法进行分离**。

作图法确定褶点位置。若溶解度曲线以及 R_1E_1 , R_2E_2 , R_3E_3 和 R_4E_4 四结线为已知, 过8个点: R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , E_4 , E_3 , E_2 , 和 E_1 , 分别作平行于AB边和AS边的各2条、共16条直线, 并分别交于8个点: H, I, J, K, L, M, N和O点, 连接这些交点, 得**辅助曲线**: HIJKLMNO, 它与溶解度曲线的交点即褶点P位置

⑥ **由辅助曲线作平衡联结线**。用辅助曲线可以作出更多的平衡联结线, 方法如下: 若已知溶解度曲线上P点左侧的任一点 R' , 由该点作边AS的平行线, 交辅助线于e点, 再由e点作边AB的平行线, 交溶解度曲线P点右侧的一点 E' , 联结 $R'E'$ 就是欲求的平衡联结线





9.2.1.3 分配系数

(1)分配系数定义。对平衡共存的两液相，溶质A在其中的分配关系可用分配系数表示：

$$k_A = \frac{\text{溶质A在萃取相(E)中的浓度 } y_A}{\text{溶质A在萃余相(R)中的浓度 } x_A}$$

- a)溶质A浓度可用质量浓度(kg/m^3)或质量分率表示;
- b) k_A 值愈大, 则每次萃取所能取得的分离效果愈好;
- c)A浓度变化范围不大且恒温萃取, k_A 可近视为常数

(2)分配系数与联结线。

a) k_A 与吸收平衡系数相当。对S与B互不相溶体系, k_A 相当于吸收操作

中的亨利系数: $p_A^* = E x_A$ (实质相当于精馏中单质挥发度: $v_A = p_A/x_A$)

b) k_A 与联结线的斜率。对于S与B部分互溶的物系, k_A 与联结

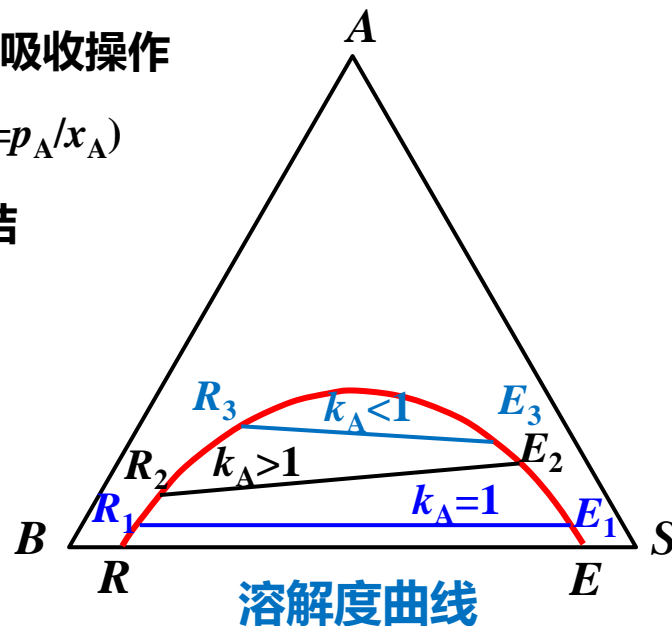
线的斜率有关。如A在两相的浓度以质量分率 x_A 、 y_A 表示:

当 $k_A=1$, 则 $y_A=x_A$, 联结线与底边BS平行, 其斜率为零;

当 $k_A>1$, 则 $y_A>x_A$, 联结线的斜率大于零;

当 $k_A<1$, 则 $y_A<x_A$, 联结线斜率小于零;

联结线的斜率愈大, k_A 也愈大, 愈有利于萃取分离。



9.2.1.3 分配曲线

(1)萃取操作自由度。三组分体系液液平衡时，自由度=组分数 - 相数+2=3-2+2=1

萃取操作的参量有：T、P、 y_A 、 y_B 、 y_S 、 x_A 、 x_B 、 x_S

萃取操作独立变量：T、P、 y_A 或 x_A ，T、P一定时独立变量： y_A 或 x_A

T、P一定时，只要已知任一平衡相中的任一组分含量，其它组分含量及共轭相组分含量即为定值。

(2)分配曲线 — 将组分A在液液平衡两相中的组成 x_A 与 y_A 之间的关系在直角坐标系中表达。

①一对组分部分互溶(S与B)的分配曲线

a) 以 x_A 为横坐标， y_A 为纵坐标，作 $y=x$ 直线；

b) 过褶点作水平线与 $y=x$ 交于点 $P(x_{PA}=y_{PA})$ ；

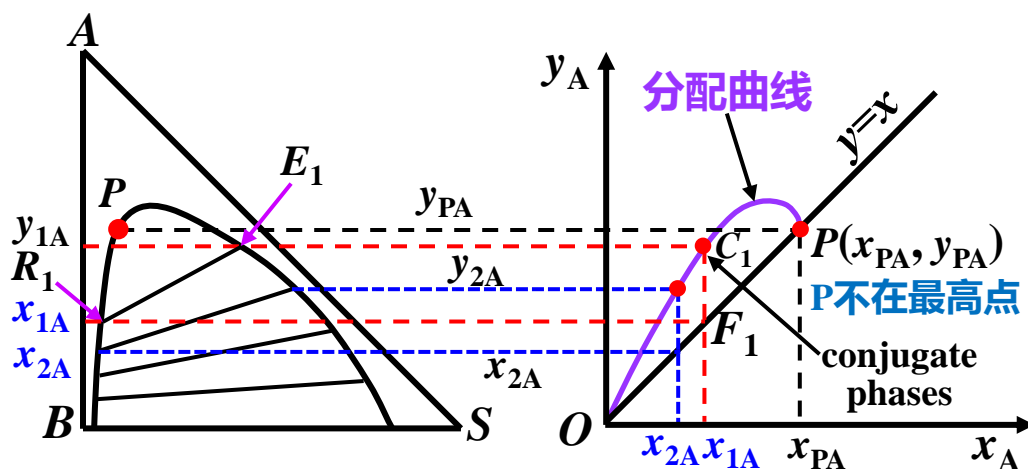
c) 过 E_1 作水平线，过 R_1 作水线与 $y=x$ 交于 F_1

点，过 F_1 点作 x_{1A} 垂直线，与 E_1 水平线交于

共轭相组成点 $C_1(x_{1A}, y_{1A})$ ；

d) 同样方法找出其它共轭相组成点；

e) 联接各共轭相点，画出分配曲线。

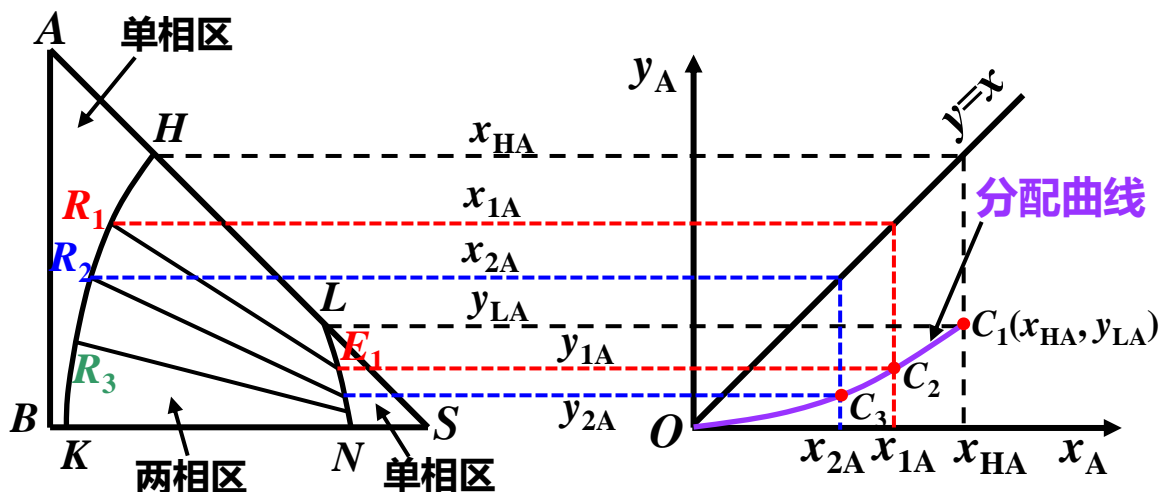


②两对组分部分互溶(S与B, S与A)的分配曲线

特点：有2支溶解度曲线HK和LN, 2个单相区；分配曲线与 $y=x$ 的相对位置，取决于联结线的斜率。

③分配曲线表达式

A在液液间的相平衡方程： $y_A=f(x_A)$



9.2.1.4 溶解度曲线表达式(温度一定时)

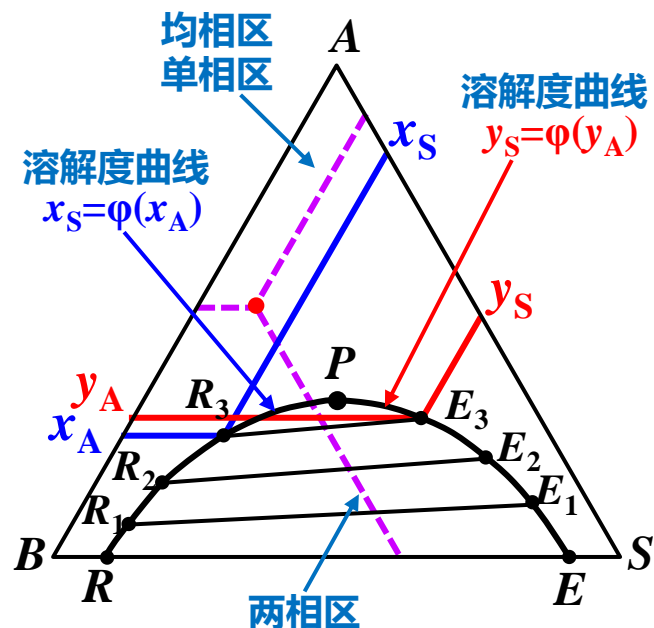
褶点P左侧溶解度曲线，**萃余相**内A和S之间平衡关系： $x_S=\varphi(x_A)$

褶点P右侧溶解度曲线，**萃取相**内A和S之间平衡关系： $y_S=\varphi(y_A)$

三组分
组成溶
液位于

单相区，组成变化有2个自由度，同时已知其中2个组成，则第3个组成由归一条件决定： $x_A+x_S+x_B=1$

两相区，平衡共轭两相，同一组成由**相际**平衡关系决定 $y_A=f(x_A)$ ；每个共轭相内的组成关系由**相内**平衡关系决定 $x_S=\varphi(x_A)$, $y_S=\varphi(y_A)$ ，虽共有6个含量(y_A 、 y_B 、 y_S 、 x_A 、 x_B 、 x_S)，但自由度只有1个。(401页习题9-3)



9.2.1.5 选择性系数

萃取相E脱溶后称萃取液E'，
萃余相R脱溶后称萃余液R'。

(1)选择性系数定义

若所用萃取剂能使萃取液、萃余液中的溶质A浓度差别很大，则萃取效果佳。溶质A在两液体

中浓度的差异，可用选择性系数 β 个表示，其定义为：

$$\text{选择性系数 } \beta = \frac{k_A}{k_B} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$$

β 越大，
分离效果越好

(2)萃取平衡方程

萃取相E中A、B浓度之比(y_A/y_B)，与脱溶后萃取液R中A、B浓度之比(y_A'/y_B')相等；
萃余相R中A、B浓度之比(x_A/x_B)，与脱溶后萃余液R'中A、B浓度之比(x_A'/x_B')相等；

$$\beta = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} = \frac{y_A'/y_B'}{x_A'/x_B'} = \frac{y_A'/(1-y_A')}{x_A'/(1-x_A')} \quad \xrightarrow{\text{整理}} \quad y_A' = \frac{\beta x_A'}{1+(\beta-1)x_A'}$$

β 相当于精馏中的
相对挥发度 α

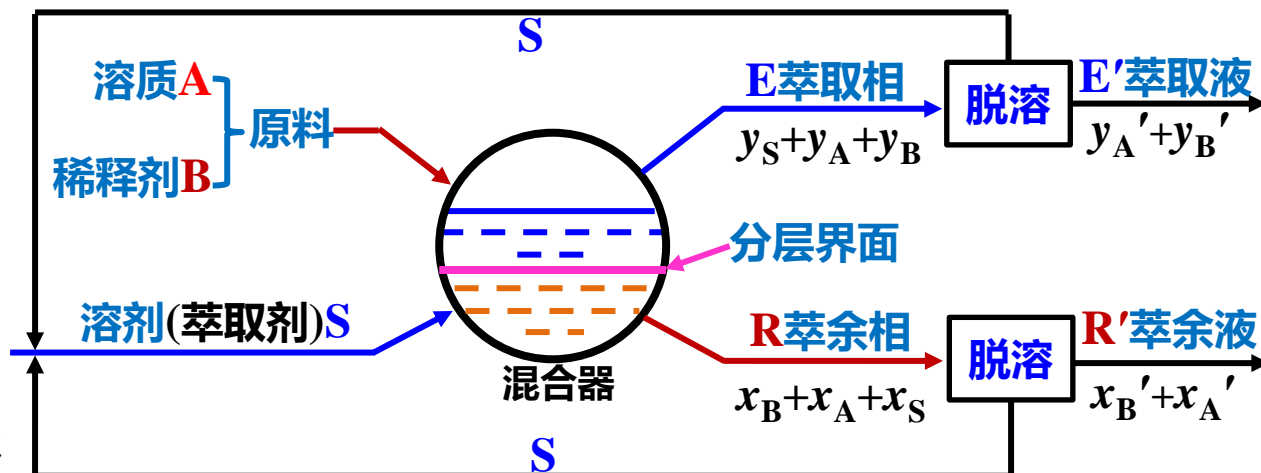


表9-1 丙酮(A)-乙酸乙酯(B)-水(S)在30℃时
相平衡数据(质量分数)

【例9-1】丙酮和醋酸乙酯的混合液具有恒沸点，不能直接以蒸馏法得到较完全的分离，可以选择最易得到的溶剂水，先进行萃取。此物系在30℃下的液液平衡数据如表9-1所示。

(1)试在正三角形相图中作出**联结线**和**溶解度曲线**；

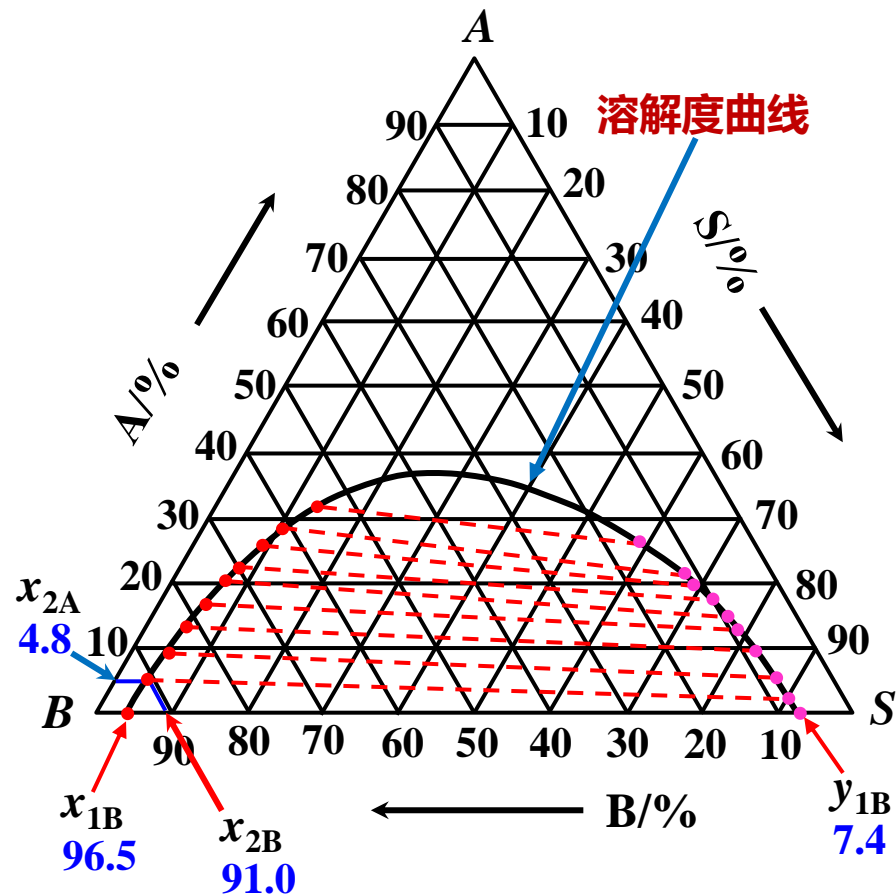
(2)并求出各对平衡数据相应的选择性系数 β 和分配系数 k_A ；

(3)再求酯相中丙酮 $x_A=30\%$ 时的平衡数据。

序号	酯相(R)			水相(E)		
	A/%	B/%	S/%	A/%	B/%	S/%
1	0	96.5	3.5	0	7.4	92.6
2	4.8	91.0	4.2	3.2	8.3	88.5
3	9.4	85.6	5.0	6.0	8.0	86.5
4	13.5	80.5	6.0	9.5	8.3	82.2
5	16.6	77.2	6.2	12.8	9.2	78.0
6	20.0	73.0	7.0	14.8	9.8	75.4
7	22.4	70.0	7.6	17.5	10.2	72.3
8	26.0	65.0	9.0	19.8	12.2	68.0
9	27.8	62.0	10.2	21.2	11.8	67.0
10	32.6	51.0	13.4	26.4	15.0	58.6

【解】(1)在正三角形相图中作出联结线和溶解度曲线

序号	酯相(R)			水相(E)		
	A/%	B/%	S/%	A/%	B/%	S/%
1	x_{1A} 0	x_{1B} 96.5	3.5	y_{1A} 0	y_{1B} 7.4	92.6
2	x_{2A} 4.8	x_{2B} 91.0	4.2	y_{2A} 3.2	y_{2B} 8.3	88.5
3	9.4	85.6	5.0	6.0	8.0	86.5
4	13.5	80.5	6.0	9.5	8.3	82.2
5	16.6	77.2	6.2	12.8	9.2	78.0
6	20.0	73.0	7.0	14.8	9.8	75.4
7	22.4	70.0	7.6	17.5	10.2	72.3
8	26.0	65.0	9.0	19.8	12.2	68.0
9	27.8	62.0	10.2	21.2	11.8	67.0
10	32.6	51.0	13.4	26.4	15.0	58.6
	x_A	x_B	x_S	y_A	y_B	y_S



$\because y_A < x_A$, 联结线斜率小于零

(2) 求各对平衡数据相应的选择性系数 β 和分配系数 k_A

$$\beta = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad k_A = \frac{\text{溶质A在萃取相(E)中的浓度 } y_A}{\text{溶质A在萃余相(R)中的浓度 } x_A}$$

序号	酯相(R)			水相(E)			β	k_A
	A/%	B/%	S/%	A/%	B/%	S/%		
1	0	96.5	3.5	0	7.4	92.6	—	—
2	4.8	91.0	4.2	3.2	8.3	88.5	7.309	0.667
3	9.4	85.6	5.0	6.0	8.0	86.5	6.830	0.640
4	13.5	80.5	6.0	9.5	8.3	82.2	6.825	0.704
5	16.6	77.2	6.2	12.8	9.2	78.0	6.470	0.771
6	20.0	73.0	7.0	14.8	9.8	75.4	5.512	0.740
7	22.4	70.0	7.6	17.5	10.2	72.3	5.362	0.781
8	26.0	65.0	9.0	19.8	12.2	68.0	4.057	0.762
9	27.8	62.0	10.2	21.2	11.8	67.0	4.007	0.763
10	32.6	51.0	13.4	26.4	15.0	58.6	2.753	0.810
	x_A	x_B	x_S	y_A	y_B	y_S		

$$\beta_1 = \frac{y_{A1}/y_{B1}}{x_{A1}/x_{B1}} = \frac{0/7.4}{0/96.5}$$

$$k_{A1} = \frac{y_{A1}}{x_{A2}} = \frac{0}{0}$$

$$\beta_2 = \frac{y_{A2}/y_{B2}}{x_{A2}/x_{B2}} = \frac{3.2/8.3}{4.8/91.0} = 7.3092$$

$$k_{A2} = \frac{y_{A2}}{x_{A2}} = \frac{3.2}{4.8} = 0.6667$$

$$\beta_3 = \frac{6.0/8.0}{9.4/85.6} = 6.8298$$

$$k_{A3} = \frac{y_{A2}}{x_{A2}} = \frac{6.0}{9.4} = 0.6383$$

$\therefore k_A < 1$, 水不是优良溶剂

(3)求酯相中丙酮含量为 $x_A=30\%$ 时的平衡数据

①在正△图中找出左侧溶解度曲线与直线 $x_A=30\%$ 的交点，读出萃余酯相平衡数据：

丙酮含量 $x_A=30.0\%$

乙酯含量 $x_B=58.5\%$ (教材59%)

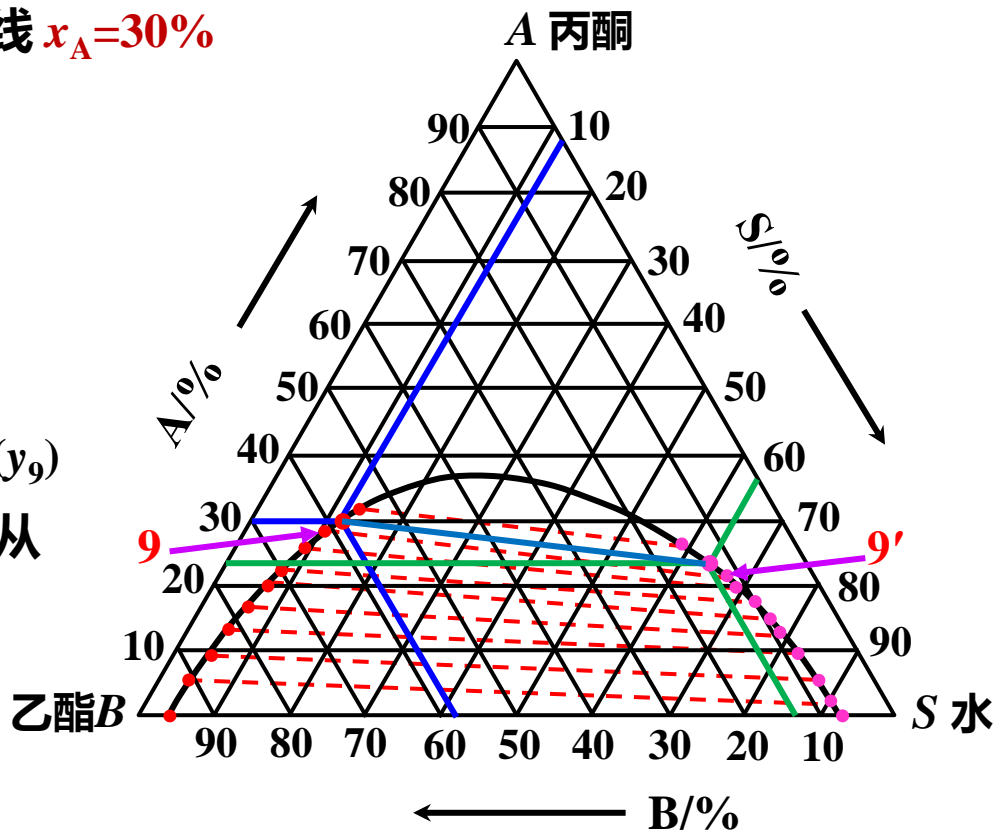
溶剂含量 $x_S=11.5\%$ (教材11%)

②左侧交点画一条平行于联结线9(x_9)-9'(y_9)的直线(近似)，与右侧溶解度曲线相交，从交点处读出萃取水相平衡数据：

丙酮含量 $y_A=24.0\%$

乙酯含量 $y_B=14.0\%$ (教材13%)

溶剂含量 $y_S=64.0\%$ (教材63%)



9.2.1.5 液液平衡数据实验测定方法

(1)基础数据 液液相平衡数据是萃取研究与操作的基础。

(2)数据测定 液液平衡数据是在带夹套的玻璃平衡釜中进行，如右图所示。

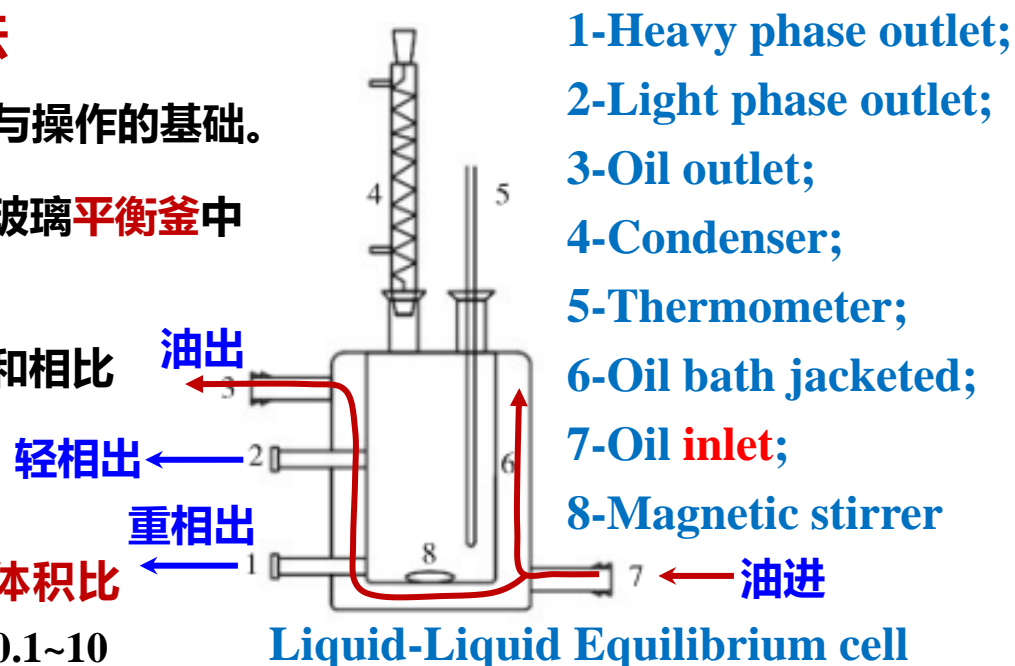
(3)测定方法 相平衡数据测定：相比变化和相比不变法。

①相比变化法

a)溶液配制。配制一系列不同原料与溶剂体积比的三元混合液，(原料/溶剂)比范围大致在0.1~10

之间。在配制溶液前，应事先设计好溶质在稀释剂和溶剂中的浓度，再用溶质、稀释剂、溶剂进行配制成不同浓度的混合液。

b)数据测定。设定萃取实验温度，开启恒温油浴加热电源，待油浴温度稳定后，向液液平衡釜加入配制好的混合液，开启搅拌，经过一段时间达到平衡并分层后，分别取上、下两层溶液分析，可得到一系列实验点的两相组成，即两相平衡浓度。



(3)测定方法

②相比不变法

此方法需事先选择一个**合适的相比**，使含有溶质和原溶剂的料液相与溶剂相经充分接触达到平衡后分层，分离两相，分别对两相进行取样分析，得到平衡浓度。**然后弃去料液相(?)**，**保留溶剂相**，再按同样的相比加入新鲜的料液相与保留的溶剂相接触，进行同样的实验过程，再得到一平衡浓度。以此类推，直到得到所有需要的平衡浓度为止。此方法的**缺点是**：**a)合适的相比事先不易选择**，**b)实验中要保持相同相比的条件比较困难**。

9.2.1.6 液液平衡数据的关联、预测及检索

(1)实验测定。在液液平衡研究中，自行通过实验方法一般只能获得有限物系的平衡数据及相应的结线，这往往不能满足实际设计计算的需要。

(2)查阅预测。要获得更多的数据，可检索查阅国内外文献、有关专著和手册，也可以通过热力学方法对液液相平衡数据进行预测和**关联(?)**。

(3)数据匮乏。与汽液相平衡数据相比，液液相平衡数据目前仍然是十分匮乏的，这直接影响了萃取操作的应用与发展，这就需要在液液相平衡数据的**测定、关联**(Van Laar, Margules, NRTL, Wilson, UNIFAC, UNIQUAC等方程)、**预测**等方面做更多的工作。

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

9.2 液液平衡原理(Phase equilibria, 2 class hour)

9.2.1 三角形相图(Triangular diagram)

✓9.2.2 三角形相图在单级萃取中的应用

(Application of triangular diagram in single-stage extraction)

9.2.2.1 三角形相图中的杠杆规则

9.2.2.2 单级萃取过程在三角形相图上表示

9.2.2.3 单级萃取过程分析

9.2.2.1 三角形相图中的杠杆规则

(1) 杠杆规则的内容

由A、B、S组成的一混合物重量为X kg，用点X表示；

由A、B、S组成的另一混合物重为Y kg，用点Y表示；

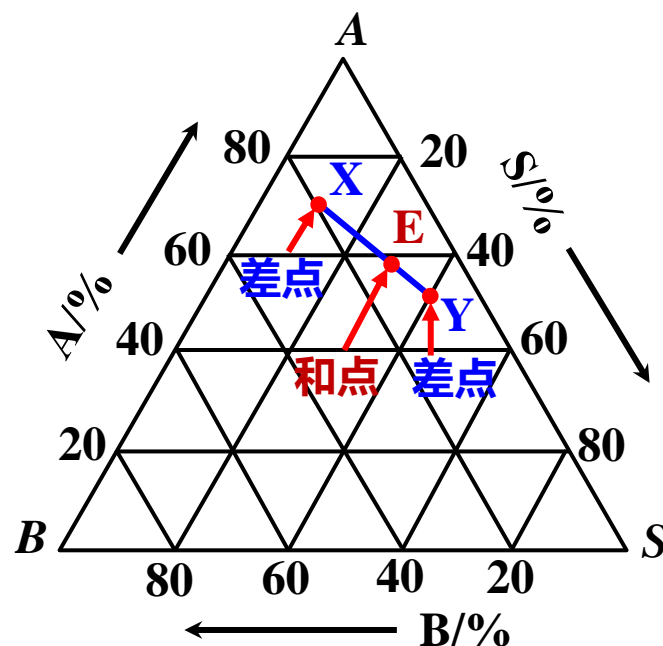
在X中加入Y，得重量为E的新混合物，以点E表示，则：

①代表新的混合物组成的点E必在直线：X—Y上；

②点E的位置按以下比例式确定：

$$\frac{\overline{EX}(\text{线段EX长度})}{\overline{EY}(\text{线段EY长度})} = \frac{Y(\text{kg})}{X(\text{kg})} \quad (9-4)$$

液体Y的相对量越大，
则点E就越靠近点Y



杠杆规则内容与性质

(2) 杠杆规则的性质

新混合物E分为原混合物X、Y两个部分，3种混合物在三角形相图中分别用点：E、X、Y表示，按杠杆规则有如下性质：

①三点共线：点E、X、Y必在同一条直线上，即3点共线；

②符合杠杆：混合物X、Y间量的比例符合(9-4)；

③和点差点：点E为点X、Y的“和点”，点X(或点Y)为点E与Y(或点X)的“差点”。

第9章 液液萃取 9.2相平衡原理—2.2三角形相图在单级萃取中应用

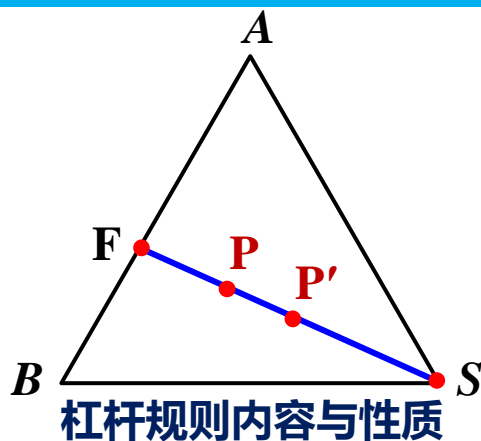
9.2.2.1 三角形相图中的杠杆规则

(3) 杠杆规则的应用

将溶剂 S 加入到由点 F 表示的 A 、 B 组成的二元溶液中，所得三元混合液的组成，由联线 FS 上的一点 P 表示，点 P 位置符合以下比例关系：

$$\frac{\overline{PF}(\text{线段PF长度})}{\overline{PS}(\text{线段PS长度})} = \frac{S(\text{kg})}{F(\text{kg})}$$

当 S 量逐渐增加，点 P 将沿 FS 线向点 S 移动，三元物中 A 、 B 的比例与原二元溶液相同

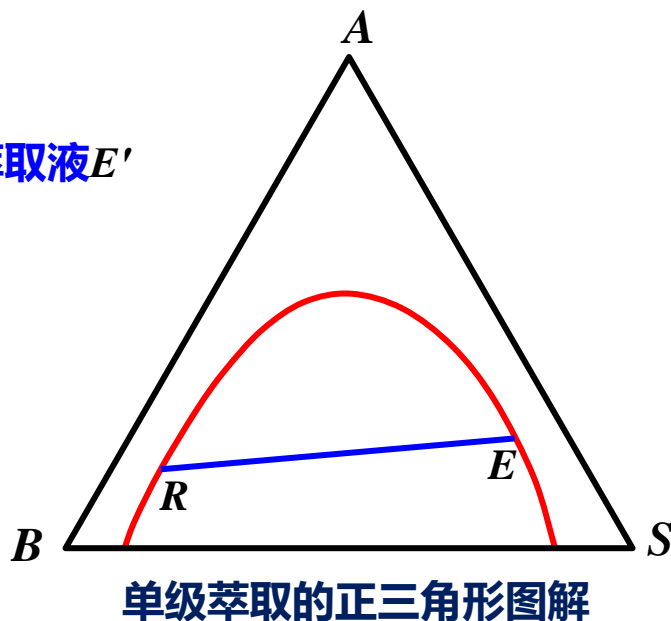


9.2.2.2 单级萃取过程在相图上的表示

(1) **萃取液与萃余液** 萃取相 E 、萃余相 R 除去萃取剂 S 后称为**萃取液 E'** 和**萃余液 R'**

(2) 萃取过程计算

① **画出联结线和溶解度曲线**。根据指定温度下的液液平衡数据在正三角形相图中作出**联结线**(只有 RE 一条，其余省略)和**平衡溶解度曲线**



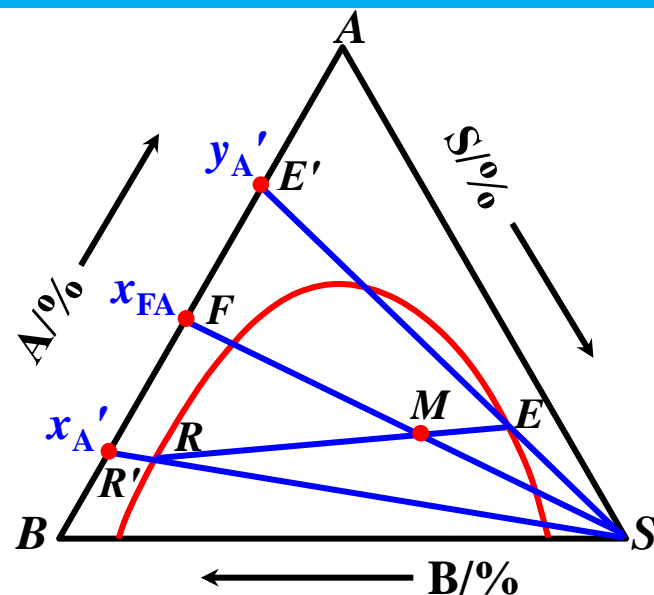
9.2.2.2 单级萃取过程在相图上的表示

(2) 萃取过程计算

②原料液与总组成位置。原料液位置在BA边上以点F表示，组成 x_{AF} ，萃取剂的加入量应使三元混合物总组成M落在两相区内。连接FS得交点M，由比例式确定溶剂S的加入量：

$$\overline{MF}/\overline{MS} = S(\text{萃取剂量, kg})/F(\text{原料液量, kg})$$

③萃取相与萃余相量的计算。若萃取混合器设备相当于一个理论级，则分层后的萃取E与萃余相R互成平衡，两相组成由通过点M的联结线RE读得，R和E的量由总物衡和杠杆规则定：



过点M的联结线RE读得，R和E的量由总物衡和杠杆规则定： $F+S=R+E$, $R/E = \overline{ME}/\overline{MR}$ (9-5)

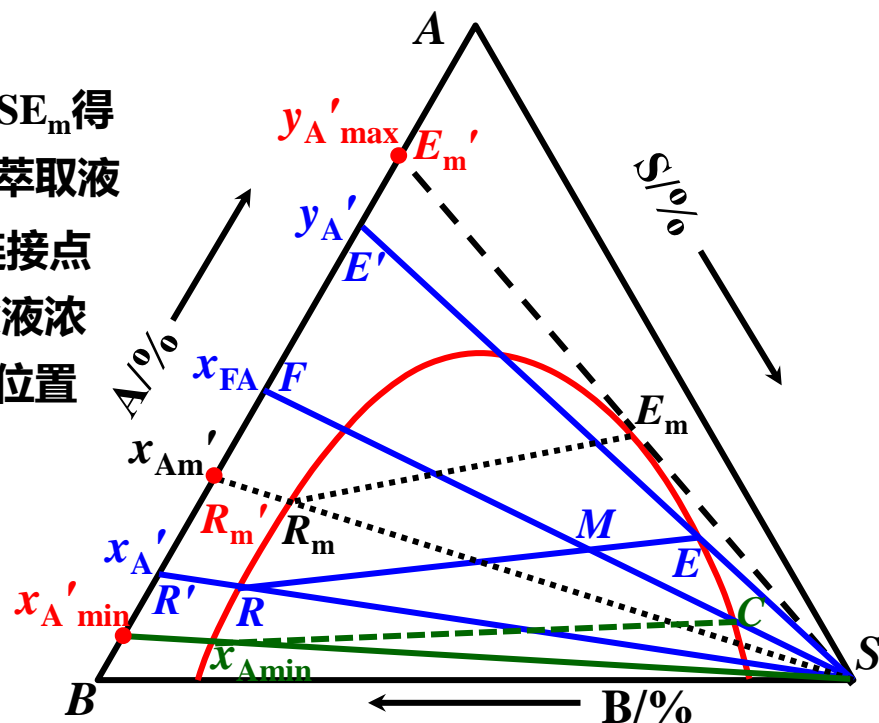
④萃取液与萃余液浓度计算。萃取相脱溶剂后得到萃取液：连接点S和点E(三元, 有S)得直线SE, 向BA边延长得交点E'(二元, 无S), 确定溶质A在萃取液中浓度 y_A' 。

萃余相脱溶剂后得萃余液：连接点S和R得直线SR, 向BA边延长得交点R', 确定溶质A在萃余液中浓度 x_A' 。由图可知： $y_A' > x_{AF} > x_A'$, 显示出单级萃取的分离效果，取决于图中点E'及R'的位置(即斜率)

⑤萃取液与萃余液量计算。萃取液量 E' 和萃余液量 R' 由物料衡算和杠杆规则计算：

$$R'+E'=F, \quad E'/R' = \overline{FR'}/\overline{FE'} \quad (9-6)$$

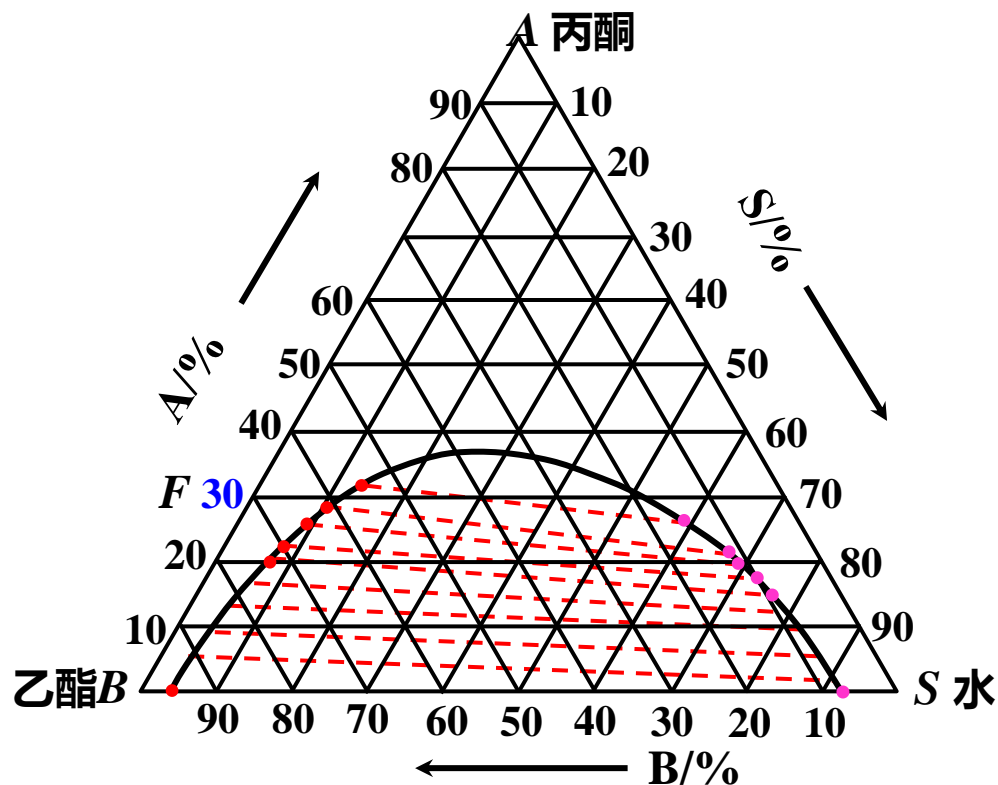
(2)萃余液最低浓度。对一定原料液量 F 和组成 x_{FA} ，溶剂用量越大，混合点 M 越靠近 S 点，但 C 点为极限溶剂用量，超过此用量，混合物进入**均相区**而无法萃取操作，与 C 点成平衡的萃余相溶质浓度 x_{Amin} 为单级萃取可达到的最小值，除溶剂后萃余液最低浓度为 x'_{Amin} 。



(3)影响萃取分离的因素

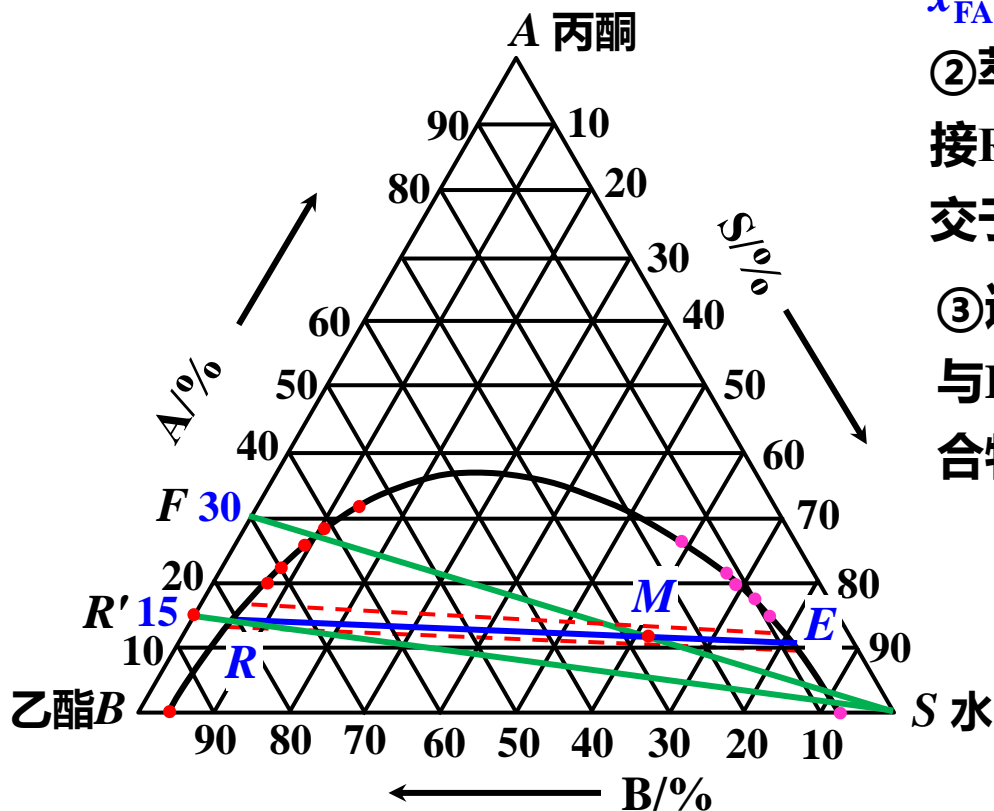
【例9-2】以水为溶剂，对 $x_{FA}=30\%$ 的丙酮-乙酸乙酯溶液进行单级间歇萃取(一个理论级)，为使萃余液的溶质浓度 x_A' 降至15%，

- (1) 每kg原料需加多少水？
- (2) 能得到多少萃取液？ 浓度多少？
- (3) 若使 x' 降至5%， 结果又如何？



第9章 液液萃取 9.2相平衡原理—2三角形相图在单级萃取中应用

【解】 (1)每kg原料需加的水量



①在BA边上找出原料点F，溶质浓度

$x_{FA}=30\%$ ，连接F点和S点得FS直线；

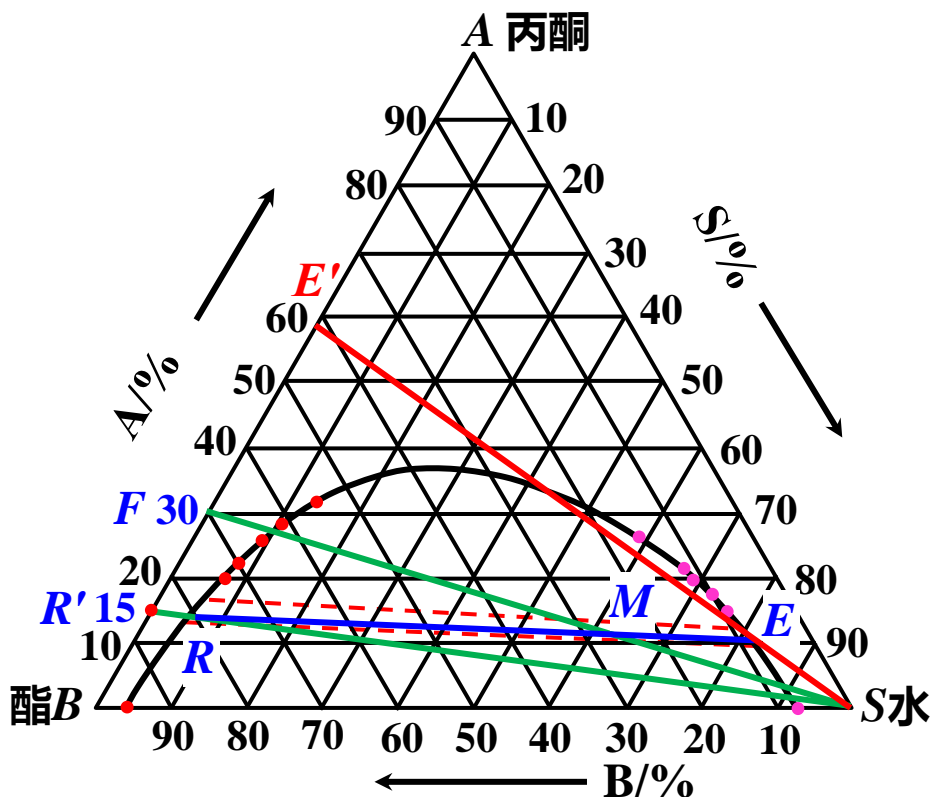
②萃余液浓度点R'，溶质浓度 $x_A'=15\%$ ，连接R'点与S点得直线SR'，与左侧溶解度曲线交于R点；

③过R点作平行于最近联结线的RE联结线，与FS线交于M点，表示原料加水后的三元混合物总组成所在位置。按杠杆规则计算水量：

$$\frac{S(\text{kg})}{F(\text{kg})} = \frac{\overline{MF}}{\overline{MS}} = \frac{56}{44} = 1.27, \text{ (例题计算)}$$

$$\text{例题相图} \frac{23.5}{20} = 1.175 \text{ (量线段长度)}$$

$$\text{PPT图} \frac{\overline{MF}}{\overline{MS}} = \frac{55}{34} = 1.62, \text{ kg水/kg原料}$$



(2)能得到多少萃取液? 浓度多少?

①萃取液浓度

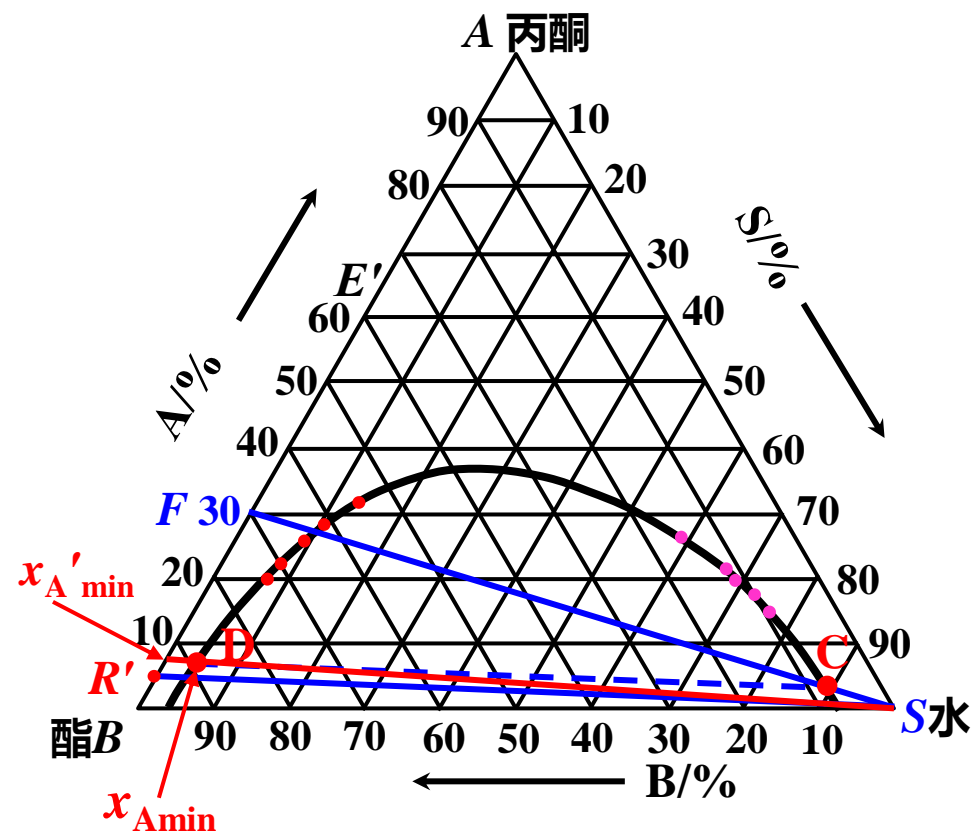
连接SE并向BA边延长交于E'点, 量得萃取液溶质浓度: $y_A' = 58\%$ (教材60%)

②萃取液重量 根据杠杆规则:

$$\frac{E'}{R'} = \frac{\overline{FR'}}{\overline{FE'}} = \frac{x_{FA} - x_A'}{y_A' - x_{FA}} = \frac{30 - 15}{58 - 30} = 0.536$$

$$E' = 0.536 R'$$

物料衡算: $F = E' + R' = 0.536 R' + R' = 1.536 R'$,
 $R' = 0.65 F$ (教材0.67F)



(3)若使 x' 降至5%，结果又如何？

在边BA上定出萃余液浓度 $x'=5\%$ 的点R'，则所作联结线R'S与FS的交点已落在两相区之外、在均相区内，说明单级萃取不能使萃余液中A的浓度降到5%，此情况需要多级萃取。

教材表述有误：联结线R'S与FS的交点永远落在两相区之外、在均相区内，参看PPT27页。

正确作法：通过FS与曲线右侧交点C(最大溶剂用量)，作平衡联结线CD，交曲线左侧D点，得 x_{Amin} ，联结SD并延长，交AB边，得 x'_A ， $x'_A > x'=5\%$ ，单级萃取不能满足要求。

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

9.2 液液平衡原理(Phase equilibria, 2 class hour)

✓ **9.3 萃取过程计算**

(Calculation of extraction processes, 3 class hour)

9.4 萃取设备 (Extraction Equipment, 2 class hour)

9.5 萃取过程的新进展

(New development in extraction techniques)

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

9.2 液液平衡原理(Phase equilibria, 2 class hour)

9.3 萃取过程计算

✓ 9.3.1 萃取级内过程的数学描述

Mathematical descriptions of extracting stage

9.3.2 多级错流萃取 Cross current multi-stage extraction

9.3.3 多级逆流萃取 Countercurrent multi-stage extraction

9.3.4 完全不互溶体系萃取过程计算

Calculation of extraction process in immiscible system

9.3.5 微分接触式逆流萃取

Differential contact countercurrent extraction

利用正三角形相图、杠杆规则及物料衡算，对原料液进行**单级萃取**计算，但分离效果有限



若要实现原料液的高度分离，需要**多级萃取**。本节主要介绍：级式萃取过程



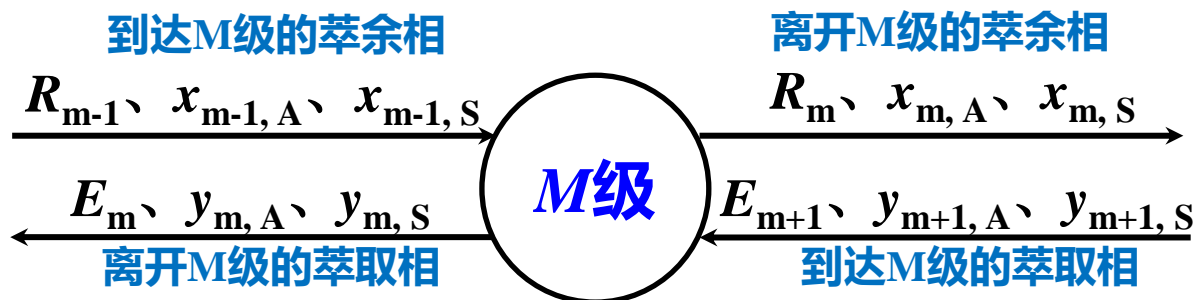
多级错流萃取
多级逆流萃取
微分逆流萃取

9.3.1萃取级内过程的数学描述

和精馏过程一样，级式萃取过程的数学描述也应每一个**萃取级**作为考察单元，即原则上应对每一级写出**物料衡算式**、**热量衡算式**及表示级内**传递过程**的特征方程式。但萃取过程所产生的热效应一般较小，萃取过程基本上**等温**，无须作热量衡算。

(1)单一萃取级的物料衡算

在级式萃取设备内任取**第m级**作为考察对象，进、出该级的各物料流量及组成如右图，对此萃取级作**物料衡算**：



萃取级物料衡算(离开物料下标用m)

$$\text{总物料衡算式: } R_{m-1} + E_{m+1} = R_m + E_m \quad (9-7)$$

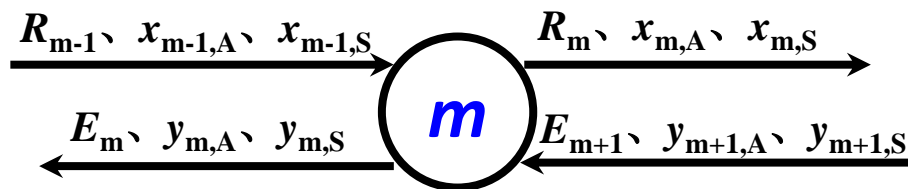
$$\text{溶质A衡算式: } R_{m-1} \times x_{m-1,A} + E_{m+1} \times y_{m+1,A} = R_m \times x_{m,A} + E_m \times y_{m,A} \quad (9-8)$$

$$\text{溶剂S衡算式: } R_{m-1} \times x_{m-1,S} + E_{m+1} \times y_{m+1,S} = R_m \times x_{m,S} + E_m \times y_{m,S} \quad (9-9)$$

(2)萃取级内传质过程的简化—理论级和级效率

①**传质速率方程复杂**。液液相际传质过程非常复杂，传质速率与体系性质、操作条件及设备结构等多种因素有关，直接写出传质速率方程式非常困难。

②**萃取理论级**。假定：进入一个萃取级的两股物流 R_{m-1} 和 E_{m+1} 经过传质之后，离开该级的两股物流 R_m 和 E_m 达到**相平衡**状态，该萃取级称为**理论级**



③**简化传质过程特征方程**。

有了萃取理论级假设，可写出萃取级传质过程的简化特征方程式：

分配曲线：平衡联结线两个端点间的浓度关系

$$y_{m,A} = f(x_{m,A}) \text{ (相际平衡方程)}$$

溶解度曲线： $x_{m,S} = \psi(x_{m,A})$, (褶点左, 萃余相内平衡)

$$y_{m,S} = \psi(y_{m,A}), \text{ (褶点右, 萃取相内平衡)}$$

④**级效率**。实际萃取级的分离能力不同于理论级，两者差异用级效率表示：

$$\text{级效率} = \text{理论级数} / \text{实际级数}$$

⑤**级式萃取过程计算**。

- a) **理论级数**计算——**解析方法**
- b) **级效率**的计算——**实验研究**

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

9.2 液液平衡原理(Phase equilibria, 2 class hour)

9.3 萃取过程计算

9.3.1 萃取级内过程的数学描述

Mathematical descriptions of extracting stage

✓ 9.3.2 多级错流萃取 Cross current multi-stage extraction

9.3.3 多级逆流萃取 Countercurrent multi-stage extraction

9.3.4 完全不互溶体系萃取过程计算

Calculation of extraction process in immiscible system

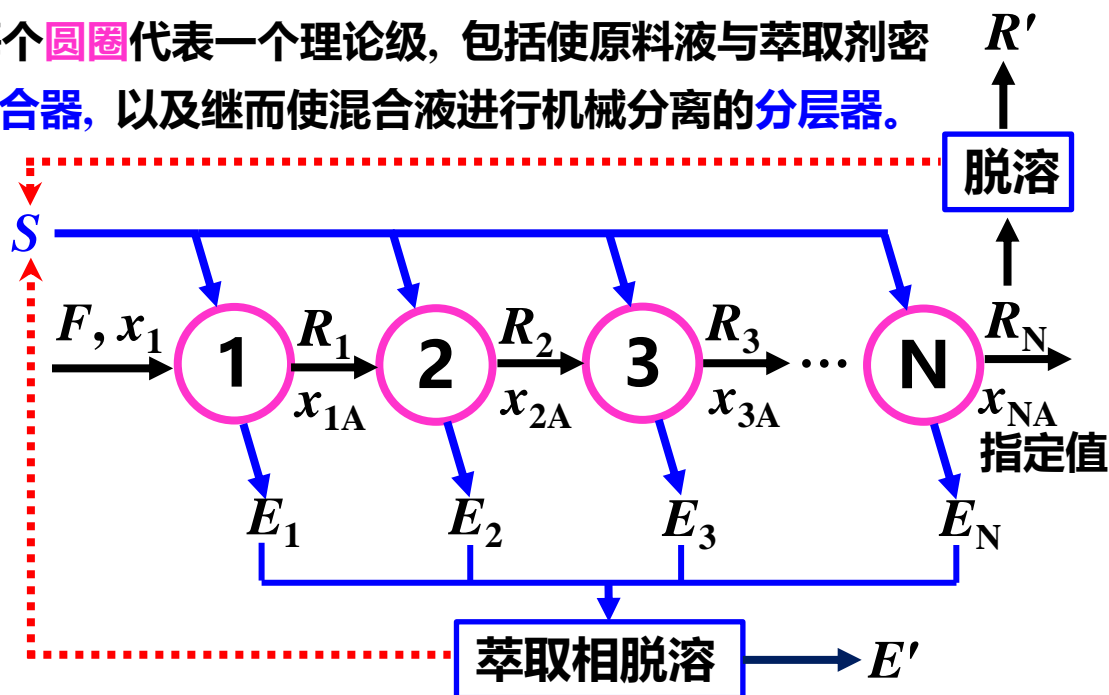
9.3.5 微分接触式逆流萃取

Differential contact countercurrent extraction

(1) **混合与分层。** 错流萃取流程图中的每个**圆圈**代表一个理论级，包括使原料液与萃取剂密切接触、充分传质的**混合器**，以及继而使混合液进行机械分离的**分层器**。

(2) **多级萃取。** 原料液在第1级被萃取后的萃余相 R_1 ，继续在第2级中为新鲜的萃取剂所萃取，使第2次萃余相 R_2 中的溶质浓度进一步降低。依此，直到第 N 级的萃余相 R_N 的浓度 x_{NA} 低于指定值。

(3) **萃余相脱溶。** 将最终萃余相 R_N 在溶剂回收设备中脱除萃取剂，得到**萃余液 R'** ，作为产品或送至下一工序。



间歇或连续式多级错流萃取流程

(4) **萃取相脱溶。** 由各个萃取级所得到的萃取相 E_1, E_2, \dots, E_N ，汇总后经溶剂回收设备**脱溶**，得到萃取液 E' 。两处回收的萃取溶剂 S ，分别加入各个级循环使用。

(5) **S 与 B 部分互溶时多级错流萃取的图解。** S 与 B 部分互溶时，多级错流萃取可用三角形相图按照前述单级萃取的图解法，串联地对第1、2... N 级依次求出萃余相和萃取相的组成，方法如下。

①**第1级萃取**。如右图所示, 量为 F 、浓度为 x_F 的原料液, 与量为 S_1 的纯萃取剂, 在第1级中混合后的液相组成以图中的点 M_1 代表, 点 M_1 在连线 FS 上, 且 $\overline{M_1F}/\overline{M_1S} = S_1/F$ 。达到相平衡并经过分层后, 得到萃余相 R_1 和萃取相 E_1 , 其量 R_1 及 E_1 按式9-5:
 $R_1 + E_1 = F + S_1$, $R_1/E_1 = \overline{M_1E_1}/\overline{M_1R_1}$ 计算。

②**第2级~第N级萃取**。第1级的萃余相 R_1 再与量为 S_1 的纯溶剂在第2级中混合, 混合液组成以 R_1S 线上的点 M_2 代表, 点 M_2 位置按 $\overline{M_2R_1}/\overline{M_2S} = S_1/R_1$ 确定。通过点 M_2 作联结线, 可得经第2级萃取后的萃余相 R_2 、萃取相 E_2 的组成和量。依此类推, 直到第N级萃余相中溶质的浓度 x_N 降到指定要求, 图中共用了3个理论萃取级, 即 $N=3$ 。

③**萃余液与萃取液**。最后1级的萃余相 R_3 脱除溶剂后得到以边 BA 上点 R' 代表的萃余液。各级所得的萃取相 E_1 、 E_2 、 E_3 混合后的总组成可由计算得出, 其位置在图中以点 E 代表(点 E 为点 E_1 、 E_2 、 E_3 的和点)。而脱除溶剂后的萃取液, 其组成以边 BA 上的点 E' 代表。萃取液 E' 、萃余液 R' 的量, 按式9-6: $R' + E' = F$, $E'/R' = \overline{FR'}/\overline{FE'}$ 计算。

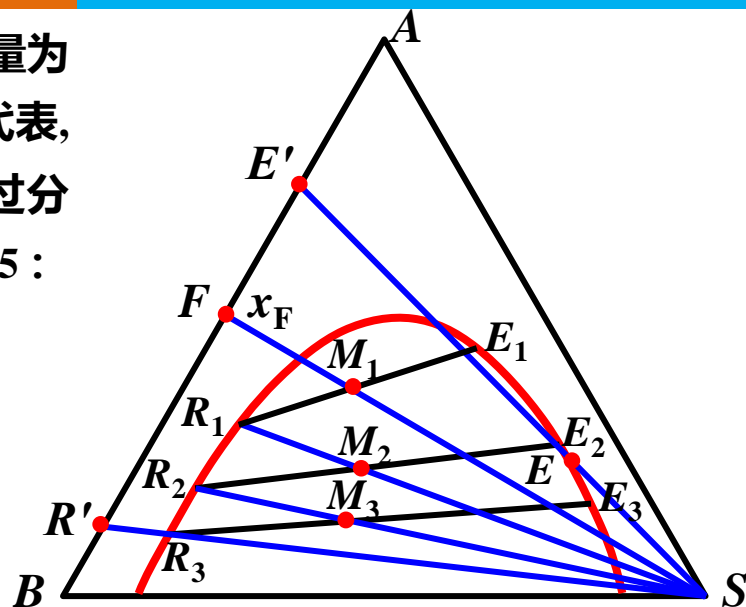
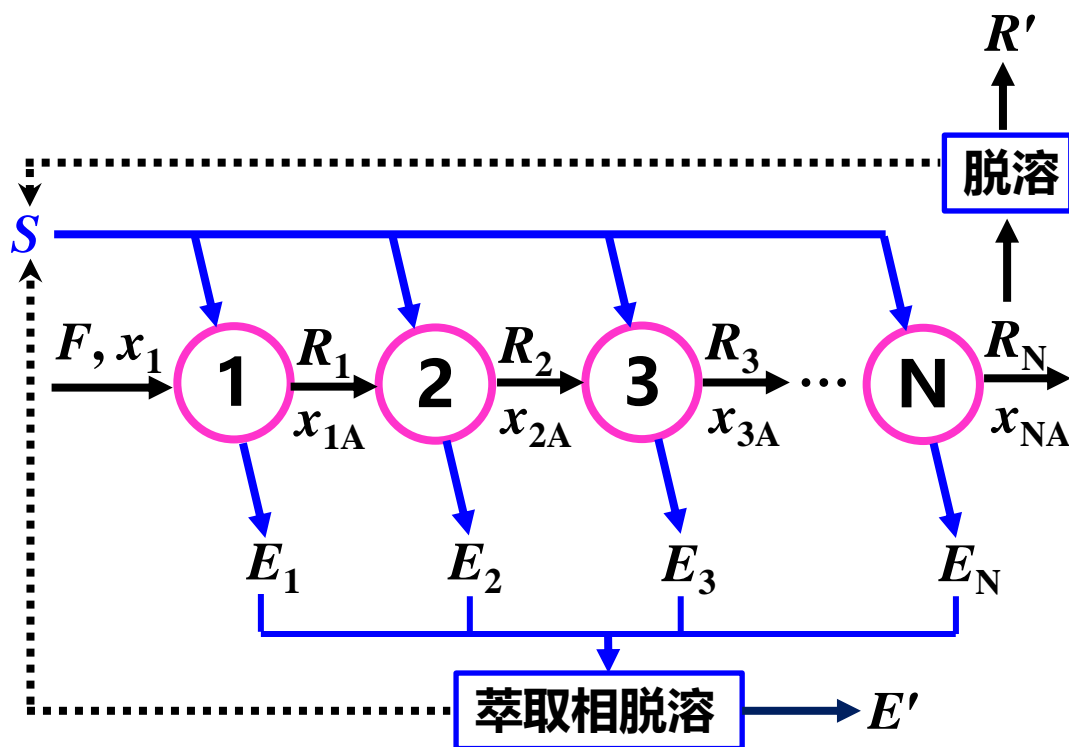


图9-13 部分互溶时多级错流萃取图解

(6) 多级错流萃取不足。

采用多级错流萃取流程时，由于每一级都加入**新鲜萃取剂**，一方面有利于降低最后萃余相R中的溶质浓度，溶质**回收率高**；但另一方面，萃取剂的使用量及循环量较大，溶剂回收和输送**能耗大**，故这一流程的应用受到**限制**。例如，当物系的**分配系数较大**，或**萃取剂为水**无需回收等情况下较为适用。对其缺点，下述的多级逆流萃取流程有所改进。



间歇或连续式多级错流萃取流程

【例9-3】单级萃取与两级错流萃取的比较

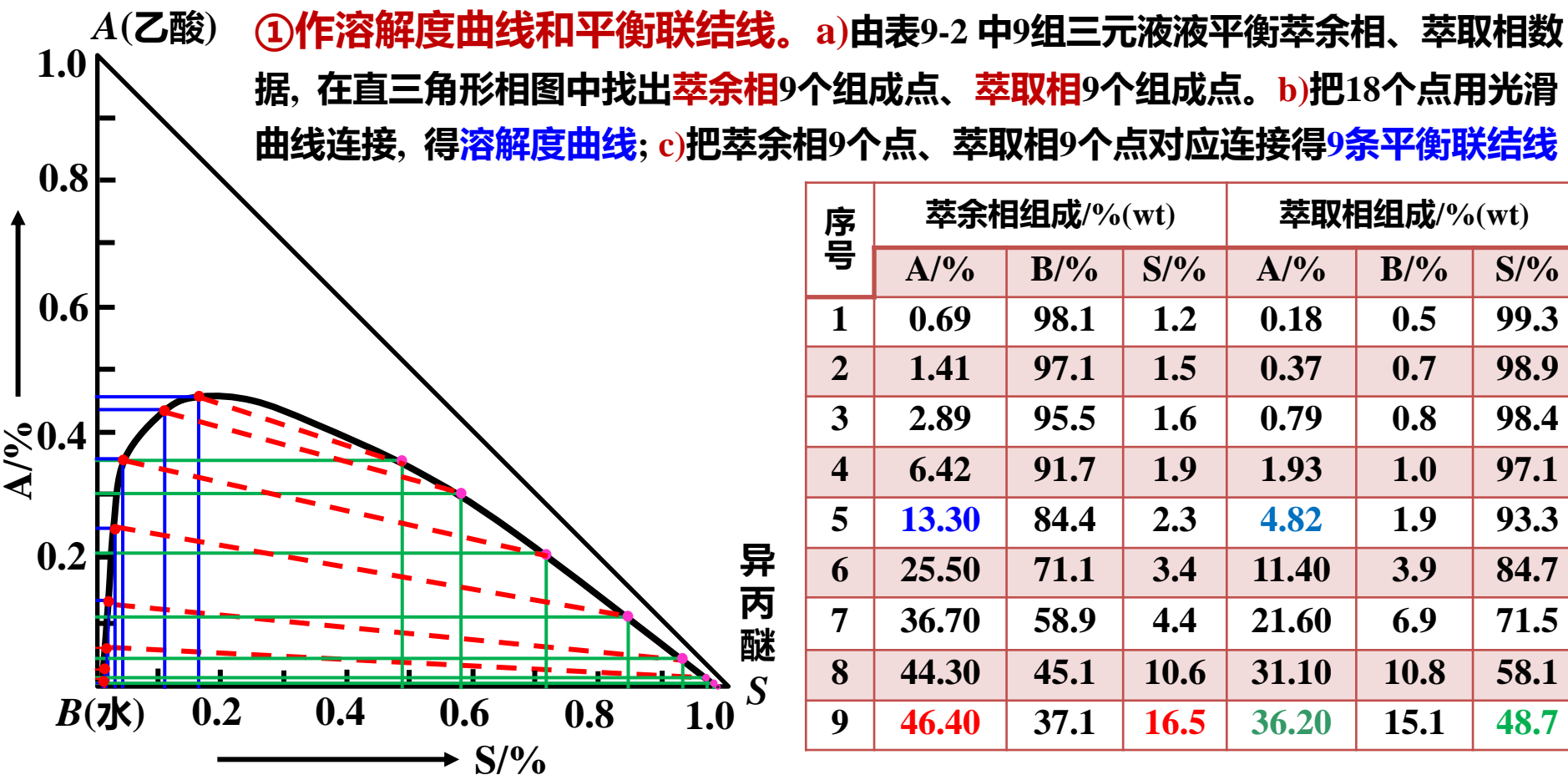
含乙酸35%(wt)的乙酸水溶液, 在20℃下用异丙醚为溶剂进行萃取, 原料液的处理量为100kg/h, 试求:

- (1) 用100kg/h纯溶剂作单级萃取, 所得萃余相和萃取相的数量与乙酸浓度;
- (2) 每次用50kg/h纯溶剂作两级错流萃取, 萃余相的最终数量和乙酸浓度;
- (3) 比较两种操作所得的萃余相中乙酸的残余量与原料中乙酸量之比(萃余百分数 ϕ)。体系在20℃时的平衡溶解度数据见表9-2。

表9-2 乙酸A-水B-异丙醚S液液平衡数据(20℃)

序号	萃余相组成/%(wt)			萃取相组成/%(wt)		
	A/%	B/%	S/%	A/%	B/%	S/%
1	0.69	98.1	1.2	0.18	0.5	99.3
2	1.41	97.1	1.5	0.37	0.7	98.9
3	2.89	95.5	1.6	0.79	0.8	98.4
4	6.42	91.7	1.9	1.93	1.0	97.1
5	13.30	84.4	2.3	4.82	1.9	93.3
6	25.50	71.1	3.4	11.40	3.9	84.7
7	36.70	58.9	4.4	21.60	6.9	71.5
8	44.30	45.1	10.6	31.10	10.8	58.1
9	46.40	37.1	16.5	36.20	15.1	48.7

【解】 (1)用100kg/h纯溶剂作单级萃取, 所得萃余相和萃取相的数量与乙酸浓度



②作混合点M。在坐标轴上找出原料液浓度 $x_{AF}=0.35$ 点F，联结 \overline{FS} ，原料液重量与萃取剂重量都是100kg，其混合点M位于 \overline{FS} 的中点。混合物M重量： $M=F+S=100+100=200$ (kg/h)

③过M点作平衡联结线RE。用近似内插法过M点作一条平衡联结线RE，从R点读得

萃余相乙酸组成： $x_A=0.255$ (教材0.25)

萃取相乙酸组成： $y_A=0.114$ (教材0.11)

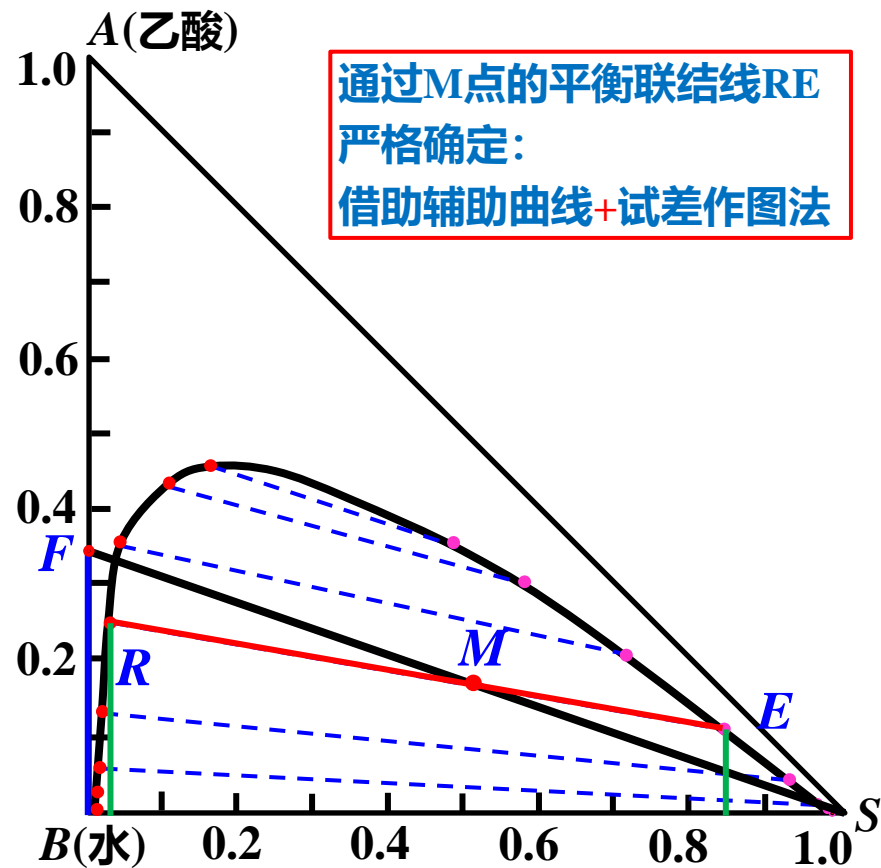
④杠杆规则求萃余相重量R和萃取相重量E。

从图上量出线段 $RE=83\text{mm}$ ， $ME=34\text{mm}$ ， $MR=49\text{mm}$

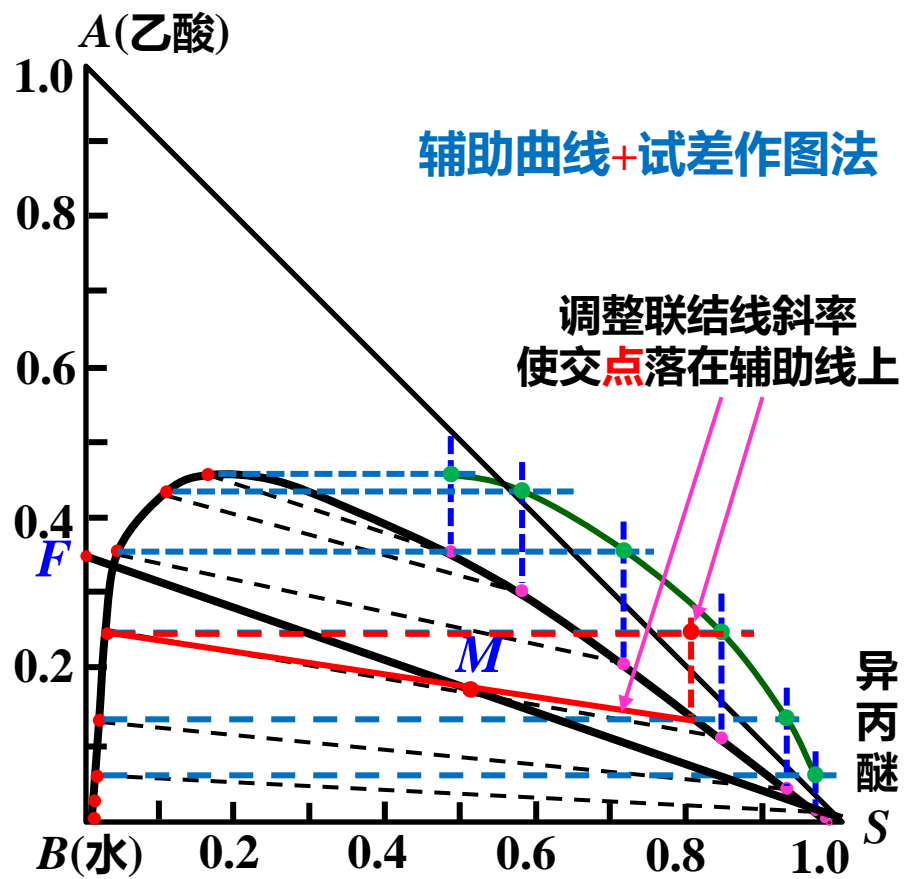
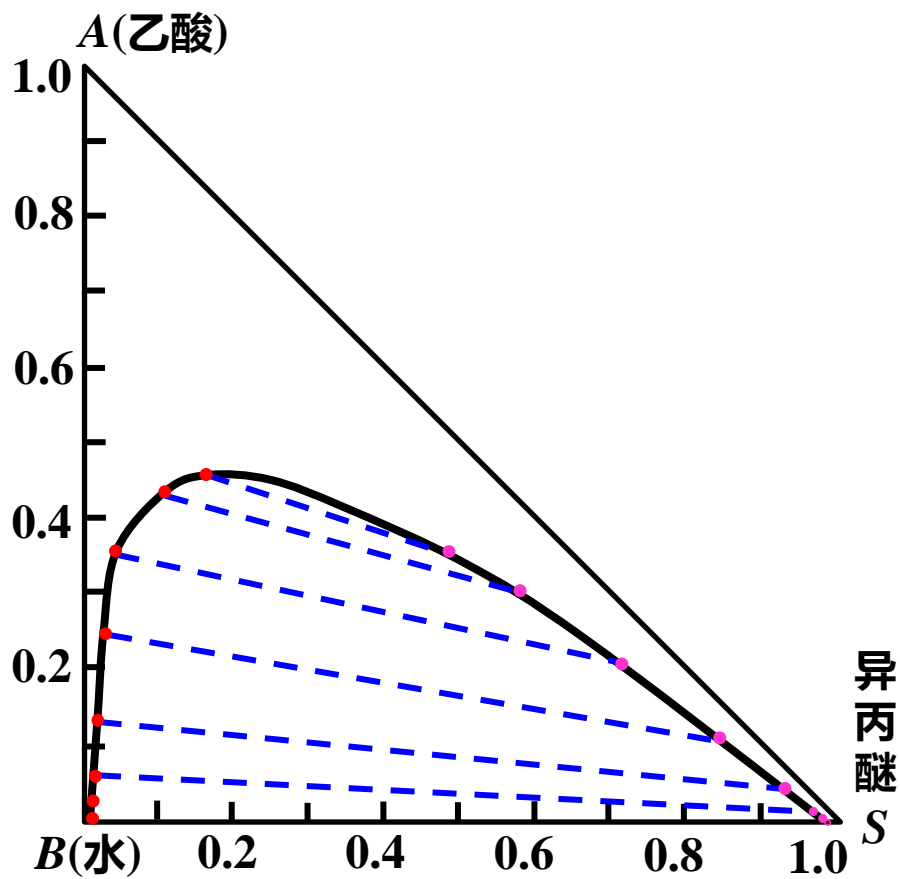
萃余相重量 $R=M \times ME/RE=200 \times 34/83=81.9$

(教材88.1) (kg/h)

萃取相重量 $E=M-R=200-81.9=118.1$ (教材111.9) (kg/h)



⑤校核： $81.9 \times 0.255 + 118.1 \times 0.114 = 34.35 \text{ kg}$



(2) 每次用50kg/h纯溶剂作**两级错流萃取**，萃余相的最终数量和乙酸浓度

①**第1级错流萃取**。进入第一级萃取器的总物料量为：

$$M_1 = S_1 + F = 50 + 100 = 150 \text{ (kg/h)}$$

混合物组成点 M_1 的位置： $\overline{SM_1} = \frac{F}{M_1} \times \overline{FS} = \frac{100}{150} \times 106\text{mm} = 70.7\text{mm}$

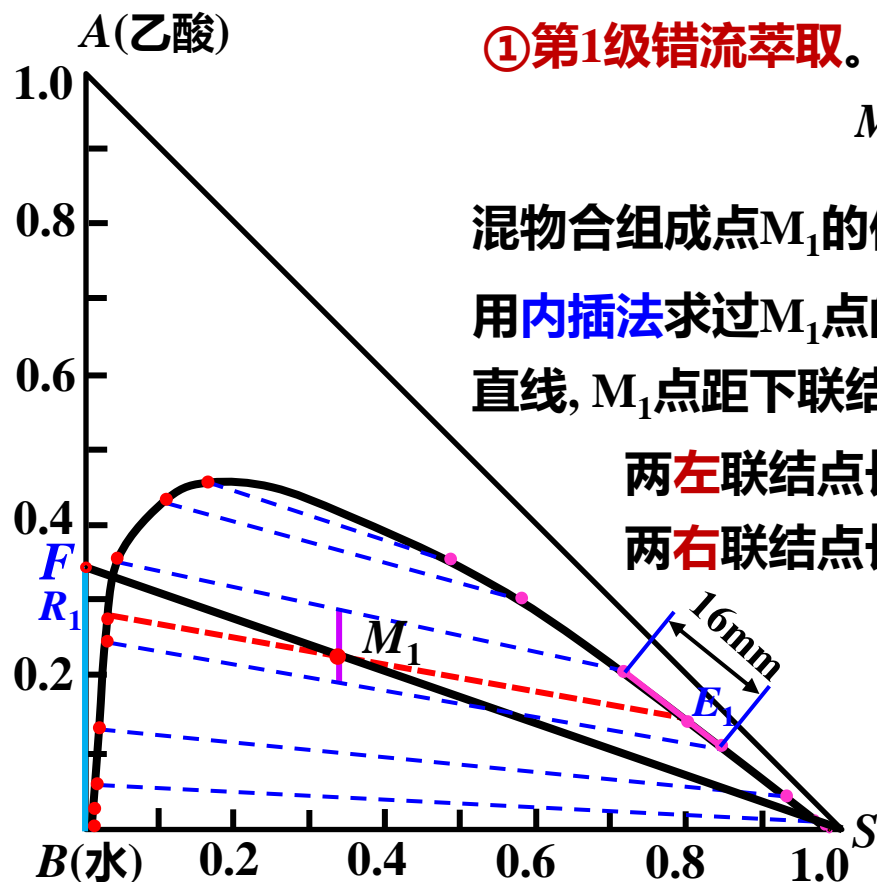
用**内插法**求过 M_1 点的平衡联结线。过 M_1 点在两条平衡联结线作垂直线， M_1 点距下联结线3.5mm，距上联结线6.5mm。

两**左**联结点长度为11mm，左插值点 R_1 位置： $11 \times 0.35 = 3.9\text{mm}$

两**右**联结点长度为16mm，右插值点 E_1 位置： $16 \times 0.35 = 5.6\text{mm}$

离开第一级萃取器的萃余相重量：

$$R_1 = M_1 \times \frac{\overline{M_1 E_1}}{\overline{R_1 E_1}} = 150 \times \frac{47.5}{79} = 90.2 \text{ (kg/h)} \text{ (教材90.4)}$$



②**第2级错流萃取**。进入第二级萃取器的总物料量： $M_2=R_1+S_2=90.2+50=140.2$ (kg/h)。连接R1点和S点得 R_1S 线，其长度为102mm， M_2 点在 R_1S 线的位置：

$$\overline{SM}_2 = \frac{R_1}{M_2} \times \overline{R_1S} = \frac{90.2}{140.2} \times 102\text{mm} = 65.6\text{mm} (\text{从S点起})$$

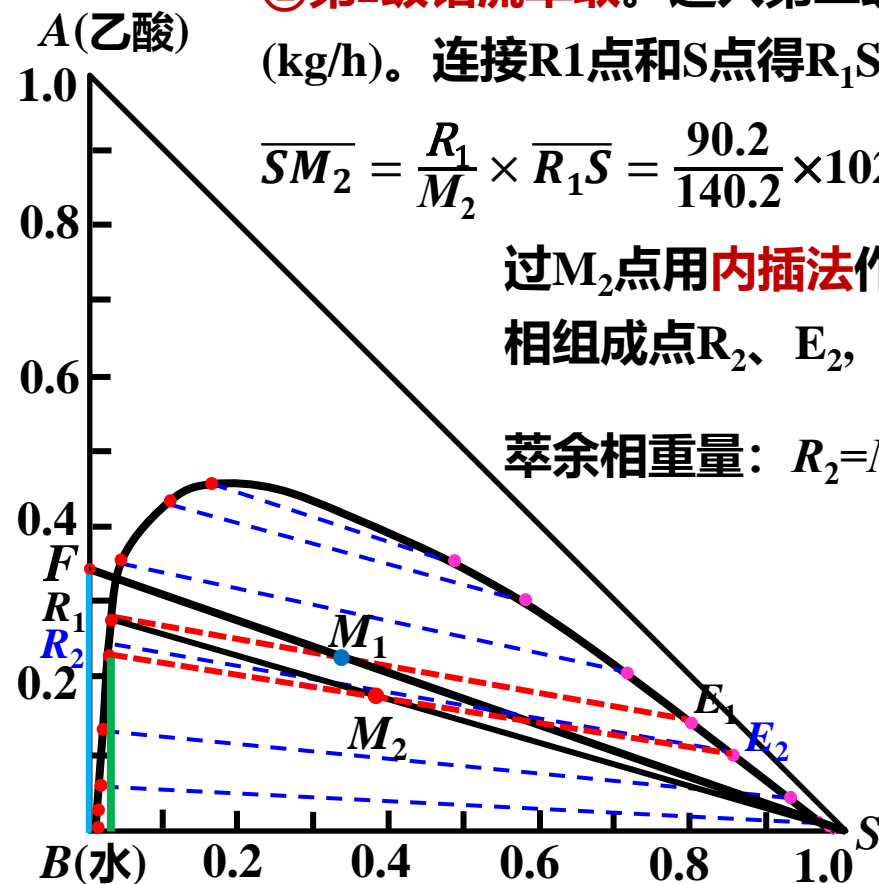
过M₂点用**内插法**作平衡联结线，得第二级错流萃取的萃余相与萃取相组成点R₂、E₂，查得萃余相中乙酸的浓度为： $x_{2A}=0.23$ (教材0.22)

萃余相重量: $R_2 = M_2 \times \frac{\overline{M_2 E_2}}{R_2 E_2} = 140.2 \times \frac{48}{84} = 80.1 \text{ (kg/h)}$ (教材82.2)

单级萃余百分数: $\varphi_1 = \frac{Rx_A}{Fx_{FA}} = \frac{81.9 \times 0.255}{100 \times 0.35} = 0.597$

单级萃取率： $\eta_1 = Ey_A / Fx_A = 118.1 \times 0.114 / 35 = 0.385$

两级萃余百分数: $\varphi_2 = \frac{R_2 x_{2\Delta}}{F x_{FA}} = \frac{80.1 \times 0.23}{100 \times 0.35} = 0.526$



第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

9.2 液液平衡原理(Phase equilibria, 2 class hour)

9.3 萃取过程计算

9.3.1 萃取级内过程的数学描述

9.3.2 多级错流萃取 Cross current multi-stage extraction

✓ 9.3.3 多级逆流萃取 Countercurrent multi-stage extraction

9.3.4 完全不互溶体系萃取过程计算

Calculation of extraction process in immiscible system

9.3.5 微分接触式逆流萃取

Differential contact countercurrent extraction

(1) 多级逆流萃取流程示意

多级逆流萃取流程如图9-15所示。原料液从第1级加入，萃余相依次通过第2、3、...N级，最后由末级第N级排出；萃取剂则从第N级加入，萃取相逆向依次通过各级，最终从第1级排出。

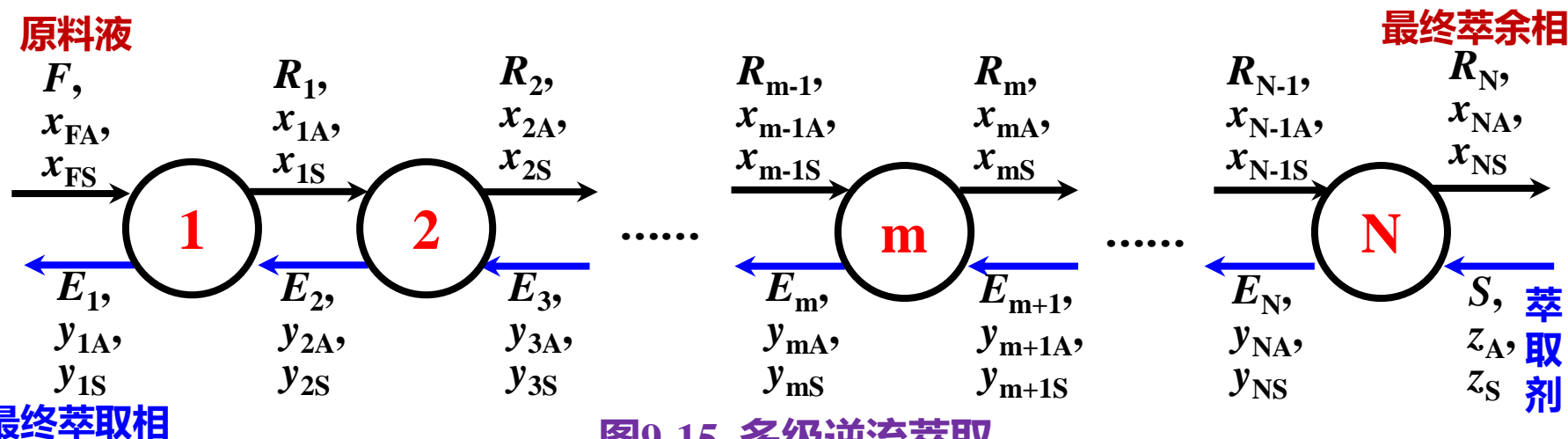


图9-15 多级逆流萃取

需将原料液中两个组分A、B较完全地分离时，一般采用多级逆流萃取

可将萃余相浓度 x_{NA} 降至很低，同时第1级出口处所得萃取相溶质A的浓度 y_{1A} 也较高

在级数足够多的条件下，多级逆流操作时，最终萃余相A的最低浓度 x_{NAmin} ，受溶剂中A的浓度 z_A 及平衡条件限制

逆流操作可在溶剂S用量较少的情况下获得较大分离程度

(2) S与B部分互溶时多级逆流萃取图解

已知：原料液流量 F 和溶质浓度 x_F ，萃余液、萃取液的溶质浓度 x' 、 y' ，萃取剂S纯态(不含A、B)。

试求：所需的理论级数 N ，萃取剂、萃余液、萃取液的流量 S 、 R' 、 E' 等。

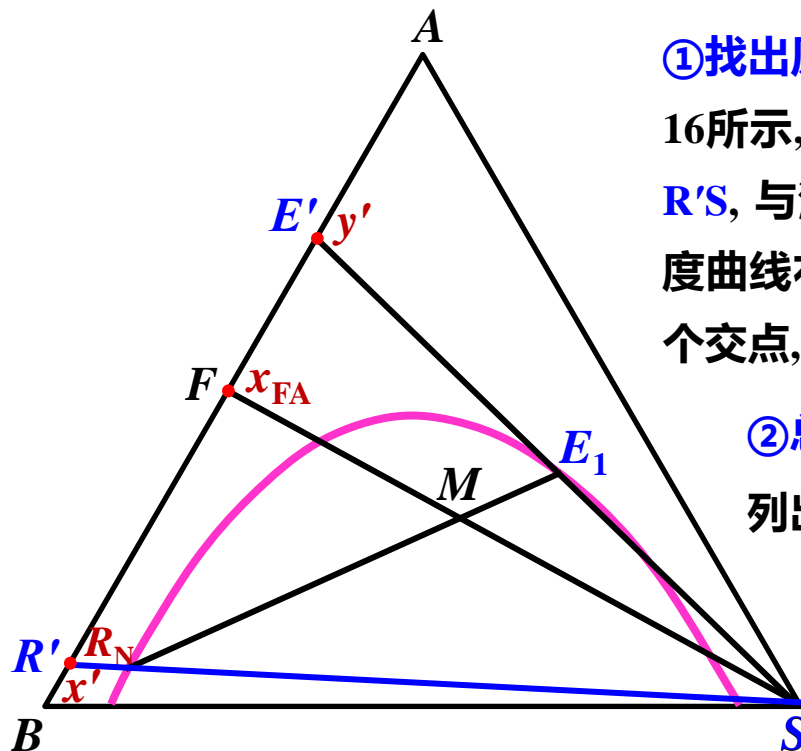


图9-16溶剂部分互溶时多级逆流萃取的图解

①找出原料、萃余液、萃取液三个组成点。三元物系的相图如图9-16所示，给定的浓度 x_F 、 x' 、 y' 以边BA上的点F、E'、R'代表。连R'S，与溶解度曲线的左支相交于点 R_N (最终萃余相)；连E'S，与溶解度曲线右支相交于点 E_1 (最终萃取相)。若E'S线与溶解度曲线有两个交点，取含溶质浓度高的作为 E_1

②总物料衡算，求混合点M。将图中N个理论级作为一个整体，列出总物料衡算式：

$$F + S = M = E_1 + R_N$$

式中M既是输入这一系统的物料F与S之和，又是输出的 E_1 与 R_N 之和。根据杠杆规则，和点M是连线FS与 $R_N E_1$ 的交点($R_N E_1$ 不是平衡联结线)



由进料量 F 、线段 MF 、 MS 的长度, 求出萃取剂流量:

$$S = F \times (\overline{MF}/\overline{MS})$$

由总物料衡算得混合液重量： $M=E_1+R_N$

E₁与R_N的比例关系: $E_1/R_N = \overline{MR_N}/\overline{ME_1}$

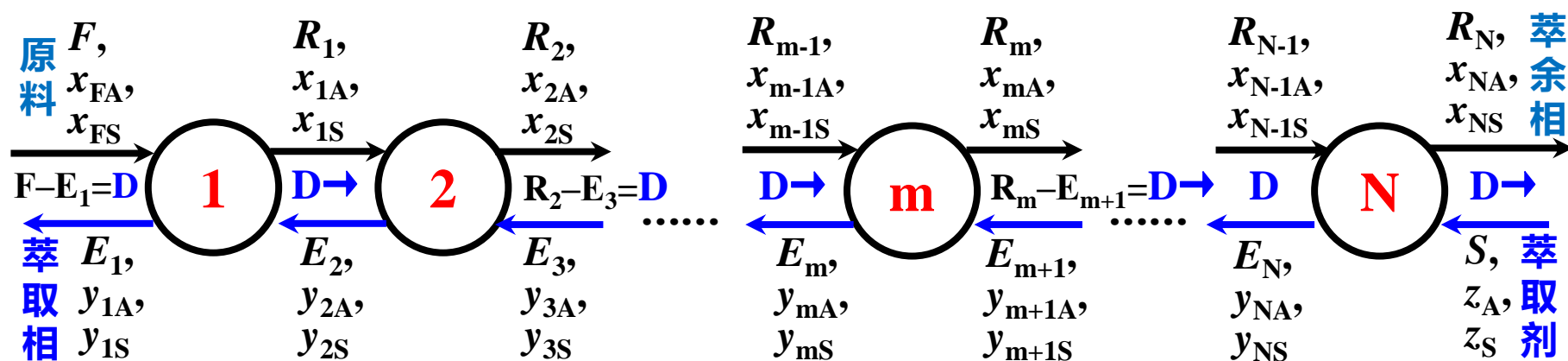
求出
 E_1, R_N

④根据杠杆规则,求萃取液流量 E' 和萃余液流量 R' :

$$R' + E' = F,$$

$$E'/R' = \overline{FR'}/\overline{FE'}$$

求出
 E', R'

⑤ 求多级逆流萃取的理论级数 N 

各萃取级物料衡算

第1级: $F + E_2 = R_1 + E_1, \quad F - E_1 = R_1 - E_2 = D$
 第2级: $R_1 + E_3 = R_2 + E_2, \quad R_1 - E_2 = R_2 - E_3 = D$
 第3级: $R_2 + E_4 = R_3 + E_3, \quad R_2 - E_3 = R_3 - E_4 = D$

 第 N 级: $R_{N-1} + S = R_N + E_N, \quad R_{N-1} - E_N = R_N - S = D$

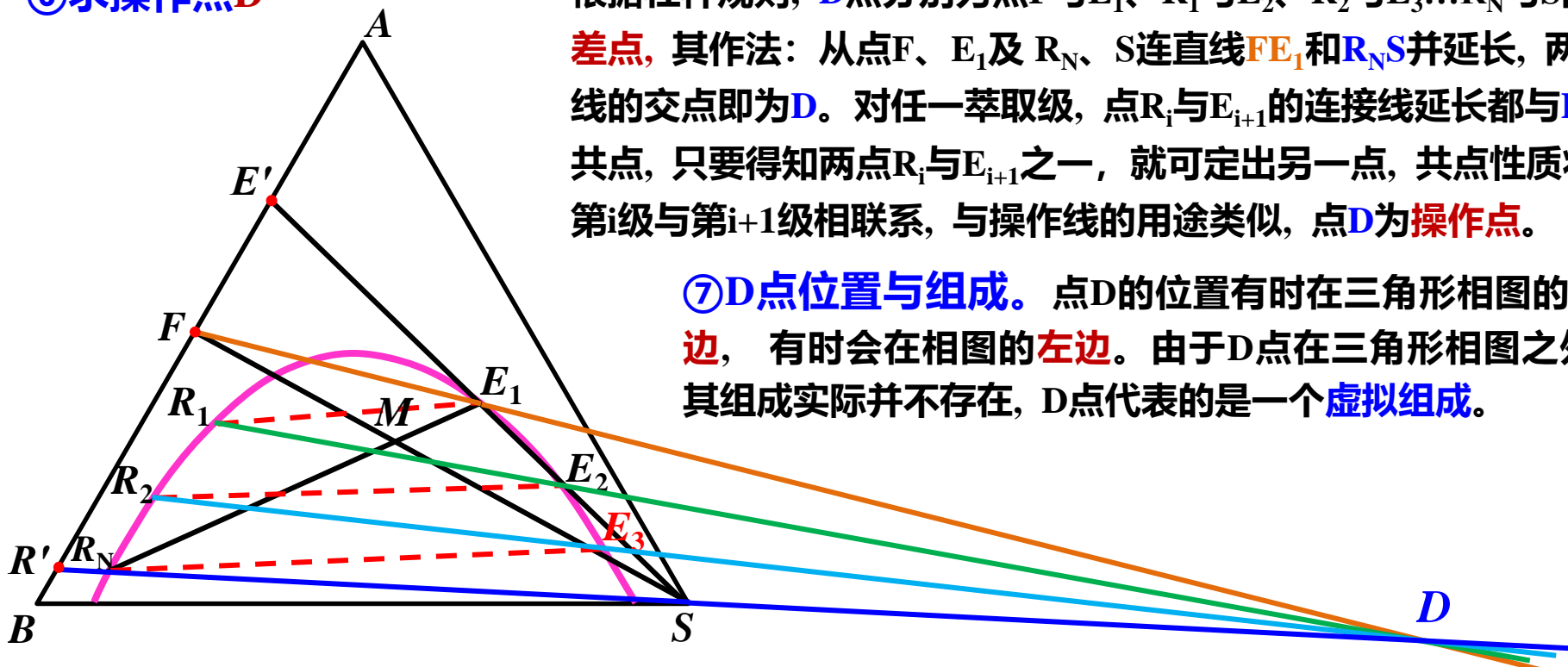
各级共同计算基准

离开任一级萃余相流量 R_i 与进入该级的萃取相流量 E_{i+1} 之差等于常量 $R_i - E_{i+1} = D$, 为各级从左向右的净流量

⑥ 求操作点D

根据杠杆规则，D点分别为点F与 E_1 、 R_1 与 E_2 、 R_2 与 E_3 ... R_N 与S的**差点**，其作法：从点F、 E_1 及 R_N 、S连直线 FE_1 和 R_NS 并延长，两线的交点即为D。对任一萃取级，点 R_i 与 E_{i+1} 的连接线延长都与D共点，只要得知两点 R_i 与 E_{i+1} 之一，就可定出另一点，共点性质将第i级与第i+1级相联系，与操作线的用途类似，点D为**操作点**。

⑦ **D点位置与组成**。点D的位置有时在三角形相图的**右边**，有时会在相图的**左边**。由于D点在三角形相图之外，其组成实际并不存在，D点代表的是一个**虚拟组成**。



⑧ **萃取图解与精馏图解**。图9-16及图9-13所示的图解法，都是交替地应用**物料衡算**和**相平衡**关系，与精馏过程的图解法求理论板数相比，具体作图法有所不同，但基本原理则相同。若萃取剂**非纯态**，代表溶剂组成的点将在三角形相图之内，而**不在顶点S**。

【例9-4】多级逆流萃取所需理论级的计算

用25°C的纯水为溶剂萃取丙酮—氯仿溶液中的丙酮。原料液中含丙酮 $x_{FA}=40\%$ (质量), 操作采用的溶剂比(S/F)为2, 要求最终萃余相中含丙酮 x_A 不大于11%, 求逆流操作所需要的理论级数 N 。物系的平衡数据如表9-3所示。

表9-3 丙酮(A)-氯仿(B)-水(S)的液液平衡数据(25°C)

序号	萃余相质量分数/%			萃取相质量分数/%		
	A	B	S	A	B	S
1	0.090	0.900	0.010	0.030	0.010	0.960
2	0.237	0.750	0.013	0.083	0.012	0.905
3	0.320	0.664	0.016	0.135	0.015	0.850
4	0.380	0.600	0.020	0.174	0.016	0.810
5	0.425	0.550	0.025	0.221	0.018	0.761
6	0.505	0.450	0.045	0.319	0.021	0.660
7	0.570	0.350	0.080	0.445	0.045	0.510

【解】

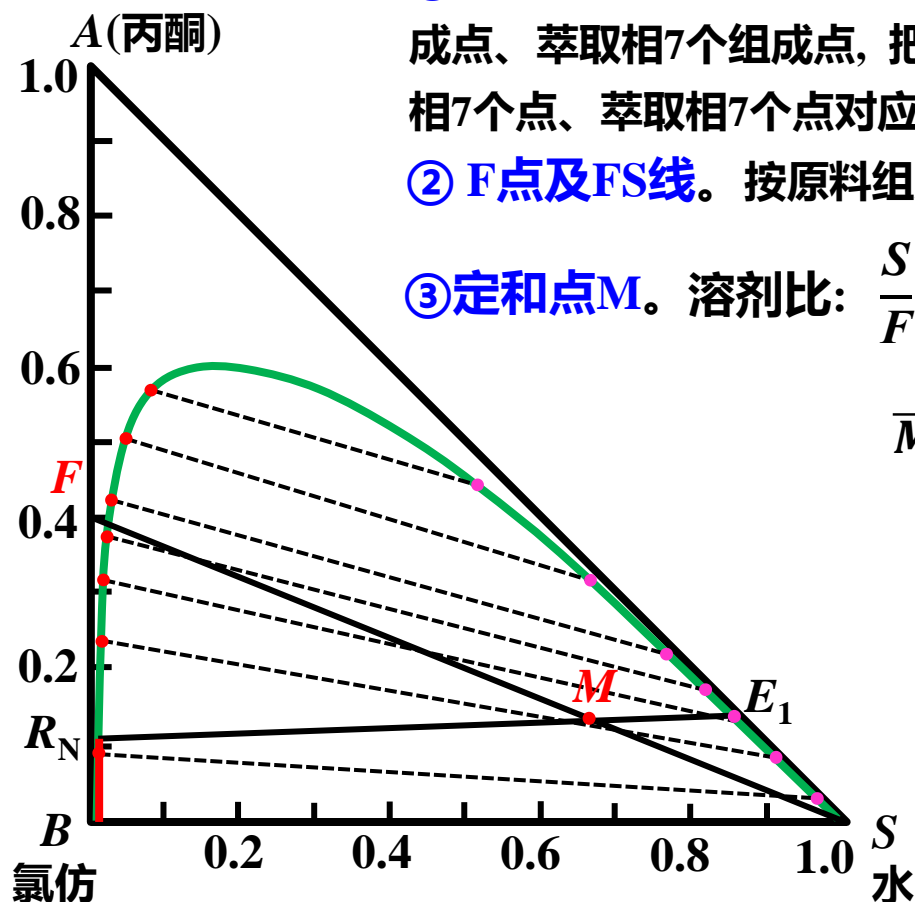
①作溶解度曲线。在直三角形相图上画水平线和垂直线，找出萃余相7个组成点、萃取相7个组成点，把14个点用光滑曲线连接，得溶解度曲线，把萃余相7个点、萃取相7个点对应连接得7条平衡联结线

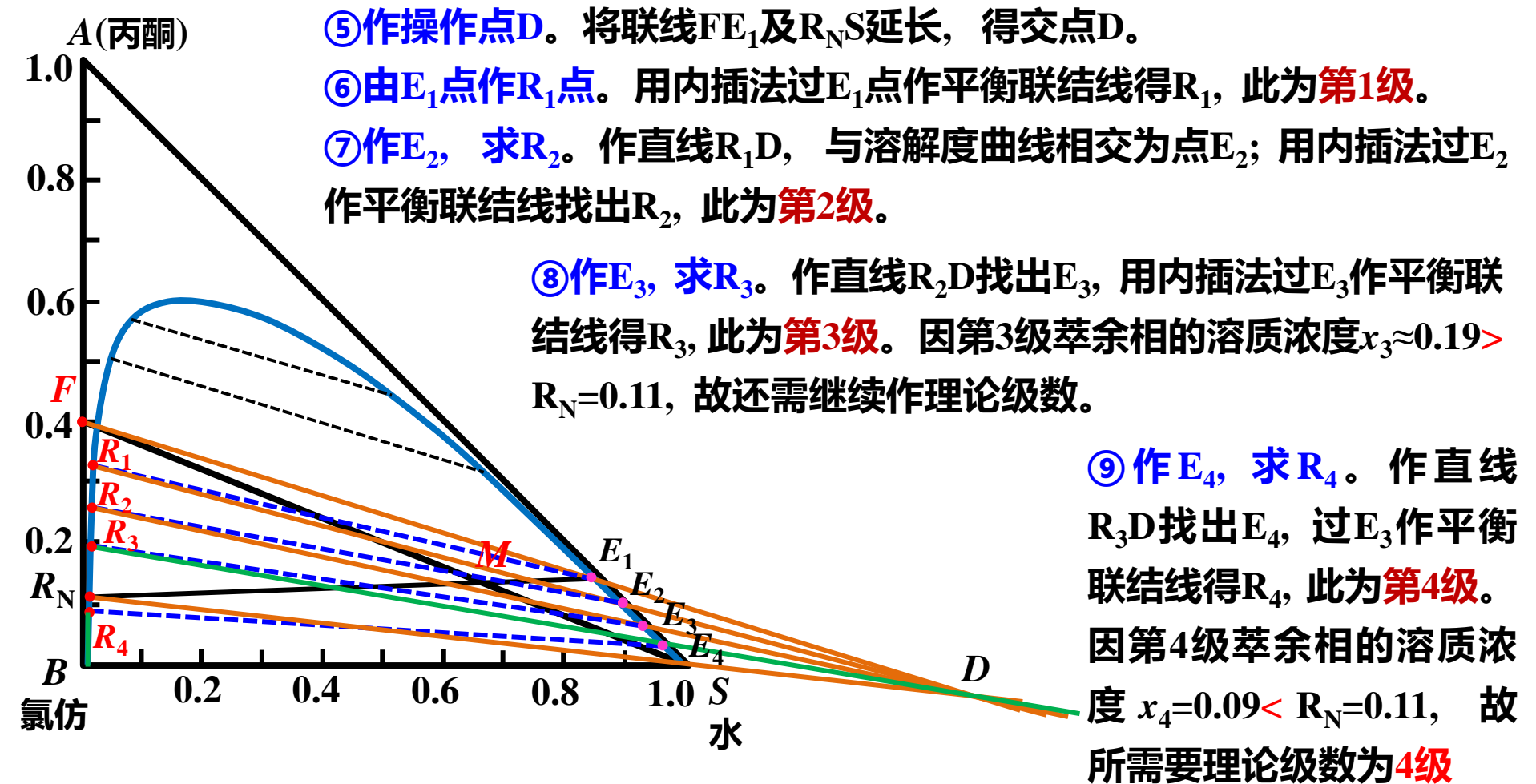
② F点及FS线。按原料组成 $x_F=0.40$ 在相图上定出F点，连线FS，长为108mm

③定和点M。溶剂比：
$$\frac{S}{F} = \frac{\overline{MF}}{\overline{MS}} = \frac{\overline{MF}}{\overline{MS}} + \frac{\overline{MS}}{\overline{MS}} - 1 = \frac{\overline{FS}}{\overline{MS}} - 1, \quad \frac{S}{F} + 1 = \frac{\overline{FS}}{\overline{MS}}$$

$$\overline{MS} = \frac{\overline{FS}}{(1 + S/F)} = \frac{108}{1 + 2} = 36\text{mm (从S点起)}$$

④找 R_N 点，定 E_1 点。按末级萃余相浓度 $x_N=0.11$ ，在溶解度曲线上找出 R_N 点，联接 $R_N M$ 并延长与溶解度曲线相交，定出离开第一级的萃取相浓度点 E_1 。





(3) S与B部分互溶时多级逆流萃取解析计算

①已知条件：进料 F 、 x_{FA} 、 x_{FS} ，溶剂 S 、 z_A 、 z_S ，规定最终萃余相 x_{NA} ，求理论级数 N

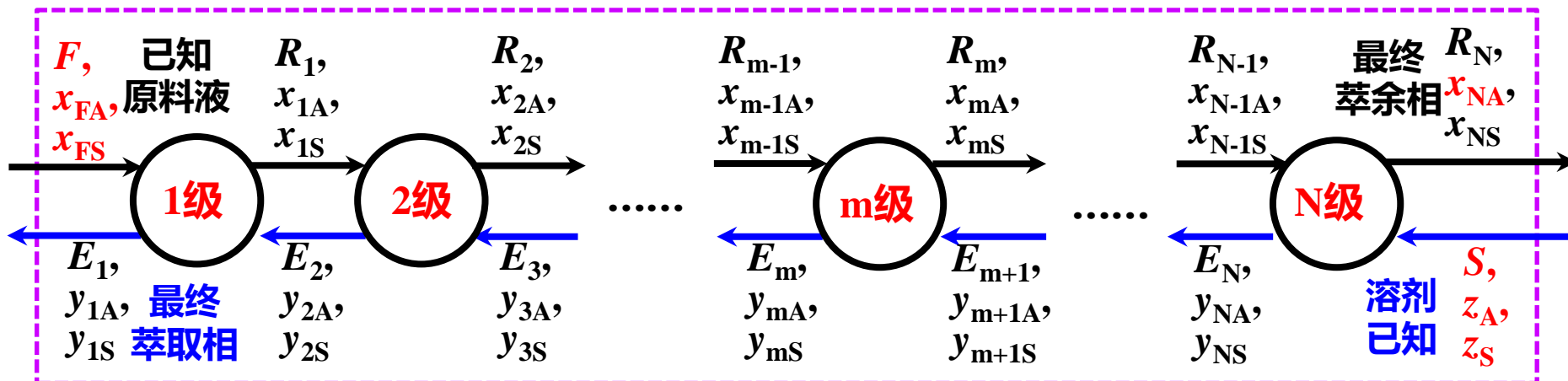


图9-15 多级逆流萃取

②取控制体
列衡算式

总衡算式： $F + S = E_1 + R_N$

溶质衡算： $F x_{FA} + S z_A = E_1 y_{1A} + R_N x_{NA}$

溶剂衡算： $F x_{FS} + S z_S = E_1 y_{1S} + R_N x_{NS}$

③平衡方程

$y_A = f(x_A)$ (两相间)

$x_S = f(x_A)$ (萃余相)

$y_S = f(y_A)$ (萃取相)

5个方程求解5个未知数

$E_1, R_N, y_{1A}, y_{1S}, x_{NS}$

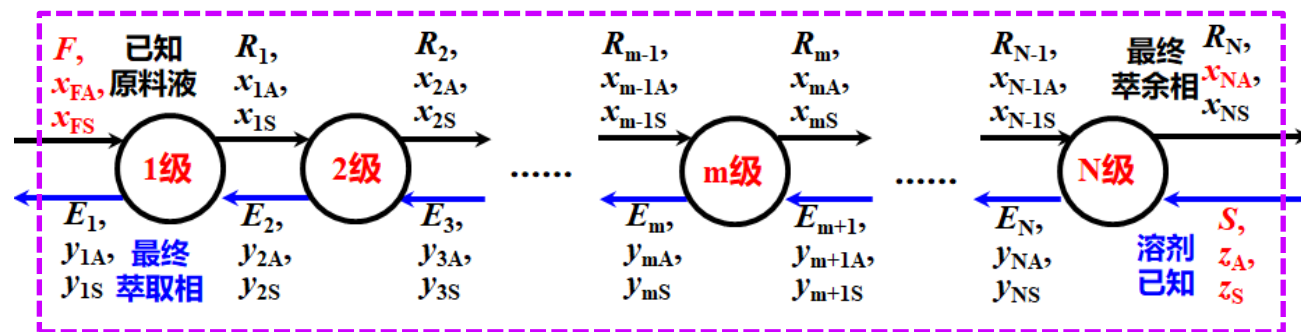
逐级计算求理论级数 N ；
离开每级萃取相与萃余相
流量及组成共 $6N$ 个未知数

例：某生产过程，用25°C的正丁醇(S)萃取水(B)溶液中的间二苯酚(A)，原料量F为1kg/s，间二苯酚含量为 $x_{FA}=0.03$ (质量分数，下同)。操作采用的溶剂比($S/F=0.1$)，要求最终萃余相中间苯二酚含量低于0.002。已知在操作范围内的相平衡关系为： $y_A=3.98x_A^{0.68}$ ， $y_S=0.933-1.05y_A$ ， $x_S=0.013-0.05x_A$ 。试求逆流操作所需的理论级数N。 $(x_{3A}=0.00055, N=3)$

解：取整个萃取设备为控制体

(1) 最终萃余相中溶剂含量

$$\begin{aligned} x_{NS} &= 0.013 - 0.05 x_{NA} \\ &= 0.013 - 0.05 \times 0.002 \\ &= 0.0129 \end{aligned}$$



(2) 物料衡算与平衡关系

总物料衡算式： $F + S = E_1 + R_N$, $1 + 0.1 \times 1 = E_1 + R_N$ (a)

溶质A衡算式： $Fx_{FA} + Sz_A = E_1 y_{1A} + R_N x_{NA}$, $1 \times 0.03 + S \times 0 = E_1 y_{1A} + R_N \times 0.002$ (b)

溶剂S衡算式： $Fx_{FS} + Sz_S = E_1 y_{1S} + R_N x_{NS}$, $1 \times 0 + 0.1 \times 1 \times 1 = E_1 y_{1S} + R_N \times 0.0129$ (c)

S与A平衡式： $y_S = 0.933 - 1.05y_A$, $y_{1S} = 0.933 - 1.05y_{1A}$ (d)

由(a)~(d)式解得

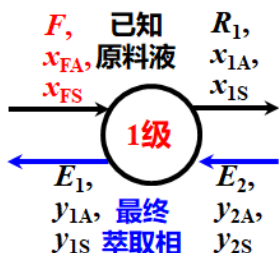
$E_1 = 0.1253 \text{ kg/s}$,

$R_N = 0.9749 \text{ kg/s}$,

$y_{1A} = 0.2239$,

$y_{1S} = 0.6979$.

(3) 第1萃取级物料衡算与平衡关系



物料衡算: $F + E_2 = E_1 + R_1$,

$1 + E_2 = 0.1253 + R_1$ (e)

溶质衡算: $F x_{FA} + E_2 y_{2A} = E_1 y_{1A} + R_1 x_{1A}$,

$0.03 + E_2 y_{2A} = 0.02805 + R_1 x_{1A}$ (f)

溶剂衡算: $F x_{FS} + E_2 y_{2S} = E_1 y_{1S} + R_1 x_{1S}$,

$0 + E_2 y_{2S} = 0.08745 + R_1 x_{1S}$ (g)

萃取相S与A平衡: $y_S = 0.933 - 1.05 y_A$,

$y_{2S} = 0.933 - 1.05 y_{2A}$ (h)

相际A平衡: $y_{1A} = 3.98 x_{1A}^{0.68}$,

$0.2239 = 3.98 x_{1A}^{0.68}$ (i)

萃余相S与A平衡: $x_S = 0.013 - 0.05 x_A$,

$x_{1S} = 0.013 - 0.05 x_{1A}$ (j)

由(e)~(j)解得:

$E_2 = 0.1209 \text{ kg/s}$,

$R_1 = 0.9956 \text{ kg/s}$,

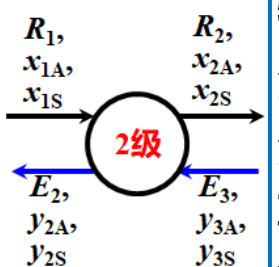
$y_{2A} = 0.1035$,

$x_{1A} = 0.01452$,

$y_{2S} = 0.8243$,

$x_{1S} = 0.0123$ 。

(4) 第2萃取级物料衡算与平衡关系



物料衡算: $R_1 + E_3 = E_2 + R_2$,

$0.9956 + E_3 = 0.1209 + R_2$ (k)

溶质衡算: $R_1 x_{1A} + E_3 y_{3A} = E_2 y_{2A} + R_2 x_{2A}$,

$0.01445 + E_3 y_{3A} = 0.01251 + R_2 x_{2A}$ (l)

溶剂衡算: $R_1 x_{1S} + E_3 y_{3S} = E_2 y_{2S} + R_2 x_{2S}$,

$0.01225 + E_3 y_{3S} = 0.09966 + R_2 x_{2S}$ (m)

萃取相S与A平衡: $y_S = 0.933 - 1.05 y_A$,

$y_{3S} = 0.933 - 1.05 y_{3A}$ (n)

相际A平衡: $y_{2A} = 3.98 x_{2A}^{0.68}$,

$0.1035 = 3.98 x_{2A}^{0.68}$ (o)

萃余相S与A平衡: $x_S = 0.013 - 0.05 x_A$,

$x_{2S} = 0.013 - 0.05 x_{2A}$ (p)

由(k)~(p)解得:

$E_3 = 0.1102 \text{ kg/s}$,

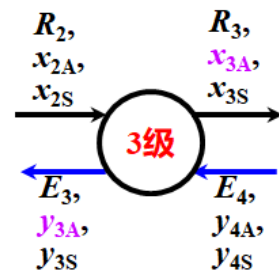
$R_2 = 0.9849 \text{ kg/s}$,

$y_{3A} = 0.02410$,

$x_{2A} = 0.00467$,

$y_{3S} = 0.9077$,

$x_{2S} = 0.01277$ 。



(5) 由相际A平衡: $y_{3A} = 3.98 x_{3A}^{0.68}$, 得: $x_{3A} = \sqrt[0.68]{\frac{y_{3A}}{3.98}} = \sqrt[0.68]{\frac{0.0241}{3.98}} = 0.00055 < 0.002$

∴ 所需理论级数为: 3

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

9.2 液液平衡原理(Phase equilibria, 2 class hour)

9.3 萃取过程计算

9.3.1 萃取级内过程的数学描述

9.3.2 多级错流萃取 Cross current multi-stage extraction

9.3.3 多级逆流萃取 Countercurrent multi-stage extraction

✓ 9.3.4 完全不互溶体系萃取过程计算
Calculation of extraction process in immiscible system

9.3.5 微分接触式逆流萃取
Differential contact countercurrent extraction

9.3.4.1 完全不互溶体系

在操作浓度范围内

- ①当所用萃取溶剂S与稀释剂B互溶度极低,
②溶质A的存在对S、B的互溶度无显著影响,

近似认为

溶剂S与稀释剂B
完全不互溶

此时

- ③萃取相只有: S和A两个组分, 无B
④萃余相只有: B和A两个组分, 无S

$$\beta = \frac{y_A/y_B=0}{x_A/x_B} = \infty$$

微分接触式完全不互溶萃取过程计算,
与低浓度气体吸收计算方法相同;
级式接触式完全不互溶萃取过程计算

9.3.4.2 完全不互溶体系的相平衡表示

完全不互溶时, 纯溶剂S与稀释剂B视为惰性组分, 其数量在整个萃取过程中均保持**不变**:

$$\begin{aligned} \text{萃余相中A的质量分数比 } X &= \frac{\text{萃余相中溶质质量 kg } A}{\text{萃余相中稀释剂质量 kg } B} \\ \text{萃取相中A的质量分数比 } Y &= \frac{\text{萃取相中溶质质量 kg } A}{\text{萃取相中纯溶剂质量 kg } S} \\ \text{萃取剂中A的质量分数比 } Z &= \frac{\text{溶剂中溶质质量 kg } A}{\text{溶剂中纯溶剂质量 kg } S} \end{aligned}$$



溶质在两相中的平衡关系, 用X~Y
直角坐标图中的**分配曲线**表示为:

$$Y = K X, \quad K \text{ — 称分配系数, 其值随含量而变}$$

9.3.4.3 完全不互溶体系的单级萃取

(1) 解析法计算单级萃取

稀释剂**B**在原料或萃余相中的流量(kg/s)或数量(kg)相同,
纯溶剂**S**在使用的溶剂中或萃取相中的流量或数量相同。

对萃取器作物料衡算:

$$B \cdot X_F (\text{kgA/kgB}) + S \cdot Z (\text{kgA/kgS}) = S \cdot Y (\text{kgA/kgS}) + B \cdot X$$

$$S(Y - Z) = B(X_F - X)$$

离开对萃取器的两相达平衡: $Y = KX$

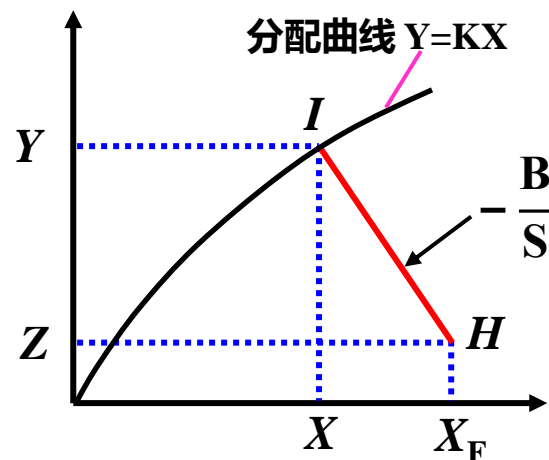
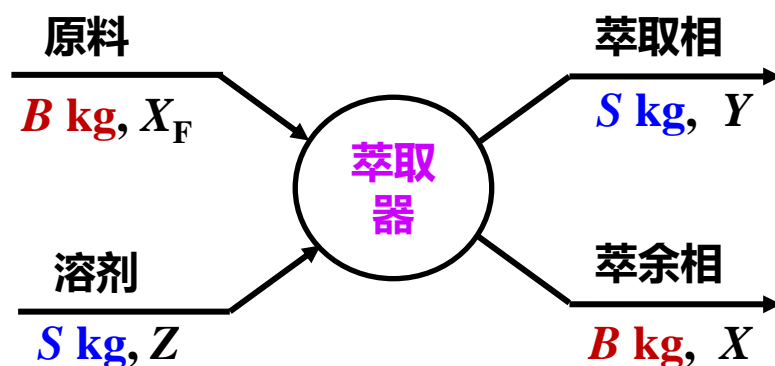
通常B、 X_F 、Z为已知量, 计算任务有两种:

- ① 规定萃取剂用量S, 求萃取相与萃余相的浓度Y、X;
- ② 规定萃余相浓度X, 求萃取相浓度Y与萃取剂用量S。

(2) 图解法求解单级萃取

物料衡算式: $S(Y - Z) = B(X_F - X)$, $Y - Z = \frac{B}{S}(X_F - X) = -\frac{B}{S}(X - X_F)$

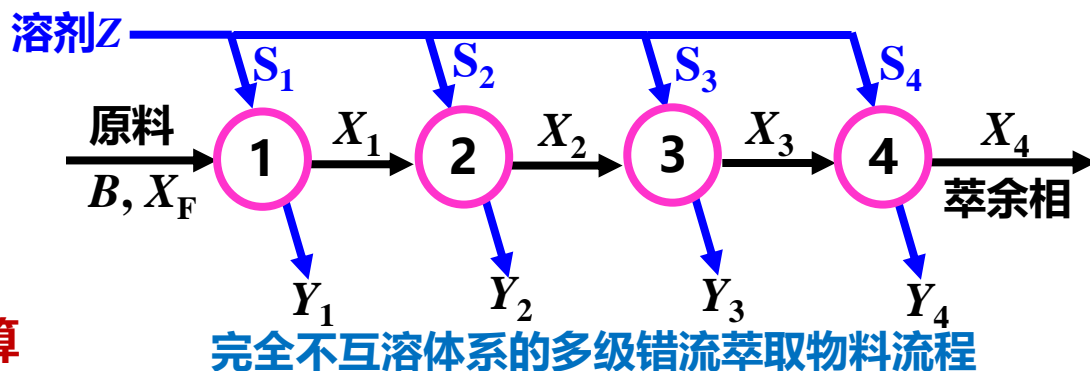
由原料、溶剂组成的点H(X_F , Z), 作斜率为 $(-B/S)$ 的直线HI, 与分配曲线交于I点, 得坐标为(X, Y)



9.3.4.4 多级错流萃取

多级错流萃取，是单级萃取的多次重复，即对每次萃取产生的萃余相，再次进行萃取，直至达到分离要求。

(1) 多级错流萃取理论级数的图解计算



①作 $Y=Z$, $X=X_F$, 交点为原料与溶剂组成的点 $C(X_F, Z)$;

②对第1级萃取作质衡: $BX_F + S_1Z = BX_1 + S_1Y_1$

$$S_1(Y_1 - Z) = B(X_F - X_1), \quad Y_1 - Z = \frac{B}{S_1}(X_F - X_1) = -\frac{B}{S_1}(X_1 - X_F)$$

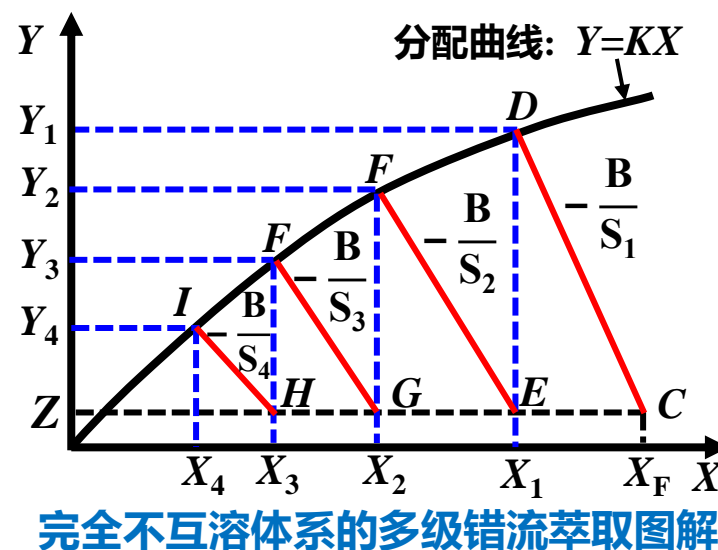
③过C点作斜率为 $(-B/S_1)$ 的直线，交分配曲线于D点 (Y_1, X_1) ，与 $Y=Z$ 交于E点 (Z, X_1)

④对第2级萃取作质衡, $BX_1 + S_2Z = BX_2 + S_2Y_2$

$$S_2(Y_2 - Z) = B(X_1 - X_2), \quad Y_2 - Z = \frac{B}{S_2}(X_1 - X_2) = -\frac{B}{S_2}(X_2 - X_1)$$

⑤过E点作斜率为 $(-B/S_2)$ 的直线，交分配曲线于F点 (Y_2, X_2) ，与 $Y=Z$ 交于G点 (Z, X_2)

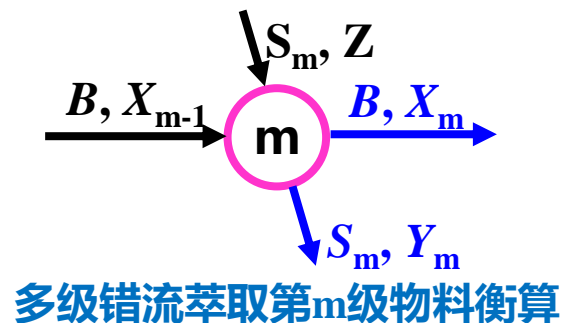
⑥第3级、第4级萃取图解方法同上。



9.3.4.4 多级错流萃取

(2) 多级错流萃取理论级数的解析计算

在操作范围内, 若分配曲线为过原点的直线, 即分配系数K为一常数, 多级错流萃取的理论级数可用解析法求得。



① 对第m级萃取作物衡: $B(X_{m-1} - X_m) = S_m(Y_m - Z)$

② 若纯溶剂 $Z=0$: $B(X_{m-1} - X_m) = S_m Y_m$, 将平衡关系: $Y_m = KX_m$ 代入, 得: $B(X_{m-1} - X_m) = S_m KX_m$

$$BX_{m-1} = BX_m + S_m KX_m = X_m (B + S_m K), \quad X_m = \frac{B X_{m-1}}{B + S_m K} \xrightarrow{\text{分子分母同除B}} \frac{X_{m-1}}{1 + S_m K/B}$$

③ 令 萃取因数: $\frac{1}{A_m} = \frac{S_m K}{B} \xrightarrow{K=Y/X} \frac{S_m Y_m}{BX_m} = \frac{\text{萃取相中组分A的质量}}{\text{萃余相中组分A的质量}}$, 则 $X_m = \frac{X_{m-1}}{1 + 1/A_m}$

④ 若各萃取级所用的溶剂量 S_m 均相等S, 各级萃取因素 $(1/A_m)$ 为一常数 $(1/A)$, 则 $X_m = \frac{X_{m-1}}{1 + 1/A}$

当 $m=1$, 第一级萃余相浓度 $X_1 = \frac{X_F}{1 + 1/A}$; 第二级萃余相浓度 $X_2 = \frac{X_1}{1 + 1/A} = \frac{X_F/(1 + 1/A)}{1 + 1/A} = \frac{X_F}{(1 + 1/A)^2}$;

第三级萃余相浓度 $X_3 = \frac{X_2}{1 + 1/A} = \frac{X_F/(1 + 1/A)^2}{1 + 1/A} = \frac{X_F}{(1 + 1/A)^3}$; 最终萃取N级的萃余相浓度 $X_N = \frac{X_F}{(1 + 1/A)^N}$

9.3.4.5 多级逆流萃取

完全不互溶体系的逆流萃取理论级计算方法，与液体解吸完全相同。

(1) 图解法求理论级数

① 对整个萃取设备作物料衡算：

$$BX_F + SZ = SY_1 + BX_N, \quad B(X_F - X_N) = S(Y_1 - Z)$$

② 对从塔顶至m级下方截面作物料衡算：

$$B(X_F - X_m) = S(Y_1 - Y_{m+1})$$

$$\frac{B}{S}(X_F - X_m) = (Y_1 - Y_{m+1})$$

$$Y_{m+1} = \frac{B}{S}(X_m - X_F) + Y_1 = \frac{B}{S}X_m + (Y_1 - \frac{B}{S}X_F)$$

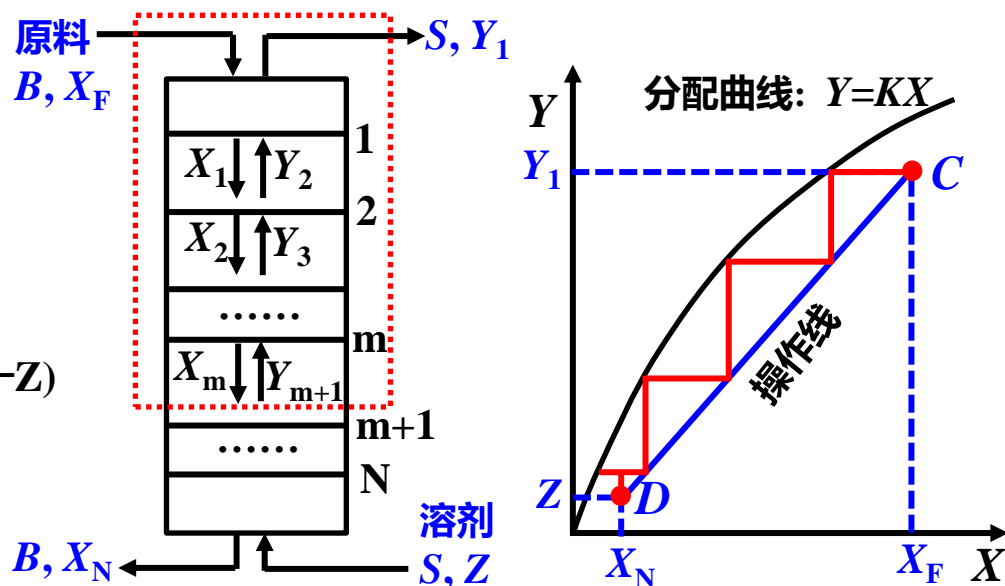
多级逆流萃取的操作线方程
各级B/S常数，操作线为直线

③ 在分配曲线(平衡线)与操作线之间作梯级，其数量即为多级逆流萃取的理论级数

(2) 解析法求理论级数

若平衡线为过原点的一条直线，分配系数K为一常数，理论级数计算式：

$$N = \frac{1}{\ln(SK/B)} \ln \left(\frac{X_F - Y_1/K}{X_N - Z/K} \right)$$



完全不互溶体系的多级逆流萃取

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

9.2 液液平衡原理(Phase equilibria, 2 class hour)

9.3 萃取过程计算

9.3.1 萃取级内过程的数学描述

9.3.2 多级错流萃取 Cross current multi-stage extraction

9.3.3 多级逆流萃取 Countercurrent multi-stage extraction

9.3.4 完全不互溶体系萃取过程计算
Calculation of extraction process in immiscible system

✓ 9.3.5 微分接触式逆流萃取
Differential contact countercurrent extraction

(1)微分逆流萃取

与多级逆流萃取不同，连续接触式逆流萃取通常在塔设备内进行，又称微分逆流萃取。

(2)轻液分散微分逆流萃取过程

①轻重液进塔。重液、轻液分别从塔顶、塔底进入，可选择两液相之一作为分散相，以扩大两相间的接触面积。

②轻液分散传质。轻液被塔底的喷洒器1分散成液滴，在填料层2中曲折上升、撞击填料时，液滴将变形以至破碎分散成小液滴，从而增大两相间的传质系数和相界面积。

③轻液液滴并聚。液滴浮出填料层后，在液层3中逐渐合并、集聚，并在塔顶形成轻液层4，流出塔外。

④重液连续传质。重液则为连续相，自上而下通过填料层，与轻液液滴接触、传质，到塔底段成为澄清的重液层，经溢流管排出。

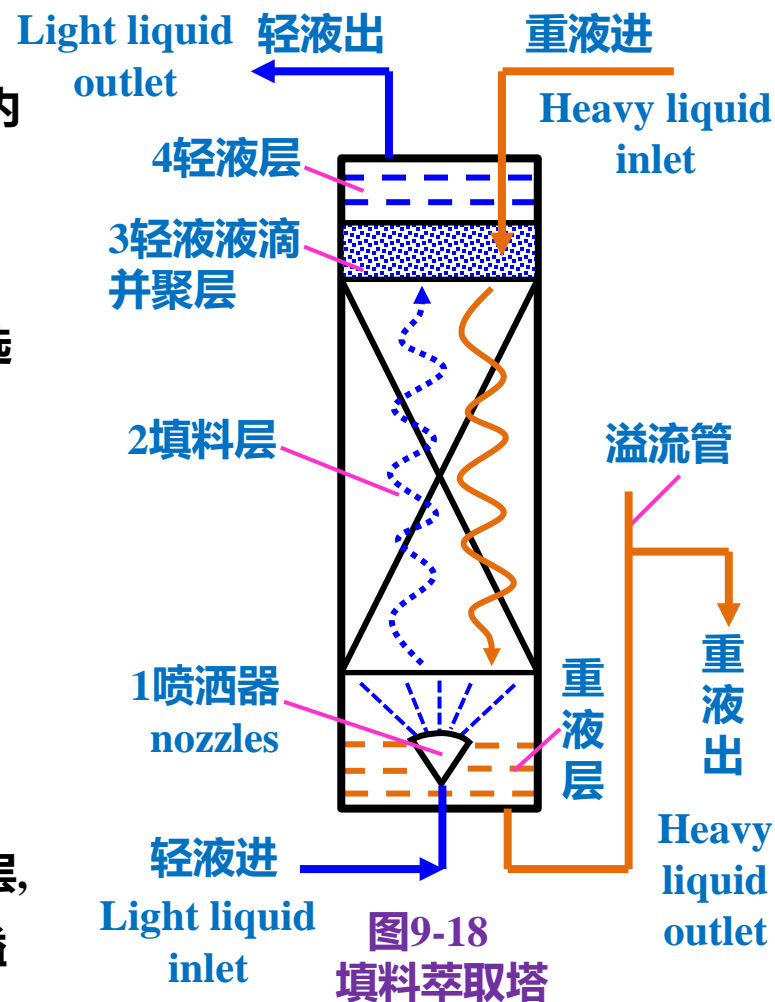


图9-18
填料萃取塔

(3)重液分散微分逆流萃取过程

重液为分散相时，喷洒器置于塔顶重液入口处。

(4)分散相的选择

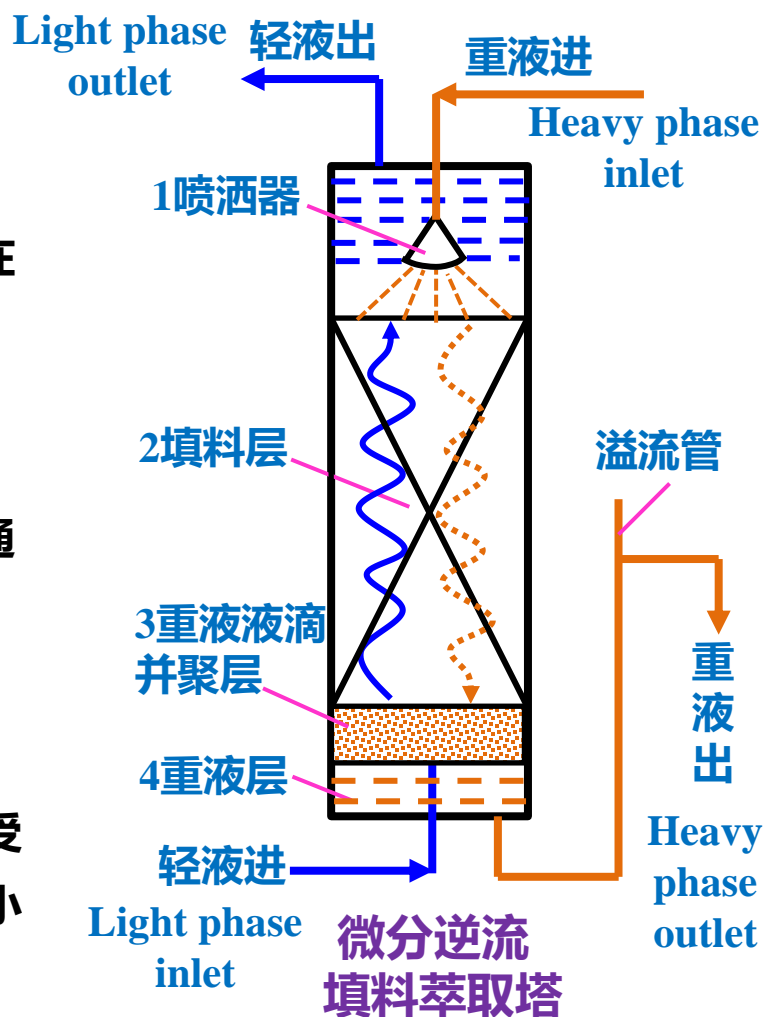
分散相的选择往往导致萃取效果和处理能力产生差别，需在试验后才能获得最佳选择。缺乏试验数据时，有两点参考：

①**分散相润湿性**。分散相**不宜**与填料或塔壁材料**相润湿**，以免液滴在壁面上并聚，形成膜状流动，减小传质面积。

②**经济与安全性**。由于分散相在塔内所占的体积较小，通常选择两液相中**更昂贵**或**更易燃**的液体作**分散相**，较经济、安全。

(5)逆流流动的原因

两液相在塔内的逆流流动，是因其**比重的不同**而导致其所受重力之差。通常两液相间的密度差 $\Delta\rho_{L-L}$ 比气液两相 $\Delta\rho_{G-L}$ 小很多，故萃取塔的**允许空速**比气液接触塔**要小得多**。



(6)微分逆流萃取塔填料层高度计算

连续接触式萃取塔的计算主要是：对给定的任务设计出**塔径**和**塔高**。塔径的大小取决于两液相的**流量**及其适宜的**相对流速**，其计算有些相当繁的经验公式。填料层高度计算方法有两种：

①**理论级当量高度法**。类似于吸收、精馏过程中填料塔计算的**等板高度法**。当已由试验数据得到一个**理论级的填料层当量高度** h_e (即**HETP**)，再乘上逆流萃取所需的**理论级数** N ，即为所需用的填料层高度：

$$H=N \cdot h_e(\text{HETP}) \quad (9-11)$$

式(9-11)虽然简便，但缺乏理论根据，**HETP**随物系的物性、浓度、流量和塔的结构而变，范围相当大，故在应用时需有与这些条件基本一致的数据，局限性较大。

②**传质单元数法**。类似于吸收过程中对填料层高度的算法。以萃取相溶质**总浓度差**为推动力的传质方程为：

$$N_A=K_y(y^*-y) \quad (9-12)$$

N_A —溶质A由萃余相向萃取相**传递速率**， $\text{kgA}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

y —萃取相中的溶质浓度，质量分率

y^* —与萃余相平衡的萃取相溶质浓度，质量分率；

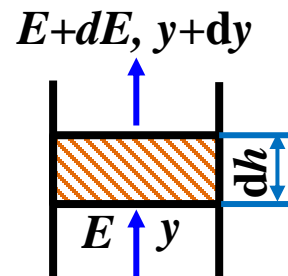
K_y —以萃取相溶质浓差为推动力的总传质系数， $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

(6)微分逆流萃取塔填料层高度计算 ②传质单元数法

对塔微分高度
 dh 内的传质为

$$N_A a A dh = d(Ey) \quad (9-13)$$

a —单位塔体积中的相界面面积, m^2/m^3
 A —塔截面面积, m^2
 E —萃取相的流量, kg/s 。



a)当萃取相溶质浓度较低时, 或两溶剂互不相溶时, E 可作为常数。将式9-12代入式9-13并积分, 可得所需的有效高度:

$$H = [E/(K_y a A)] \int_{y_a}^{y_b} \frac{dy}{y^* - y} = H_{OE} N_{OE} \quad (9-14)$$

y_a, y_b —萃取相在进出塔时的溶质质量分率
 N_{OE} —萃取相为稀溶液时的总传质单元数
 H_{OE} —萃取相为稀溶液时的总传质单元高度 m

b)当萃取相溶质浓度较高时, 按照吸收过程同样方法得到

$$H = H_{OE,C} \times N_{OE,C} \quad (9-15)$$

$N_{OE,C}$ —萃取相为浓溶液时的总传质单元数
 $H_{OE,C}$ —萃取相为浓溶液时的总传质单元高度 m

c) 萃余相计算式。同理, 也可对萃余相列出传质方程, 得到填料层高度的计算式。

d)传质单元数推广。传质单元数法本应只适用于两溶剂互不相溶的情况, 但实际已推广到两溶剂部分互溶的物系。

③返混现象。应当指出，在吸收过程中推导上述类似公式时，是认为两流体完全作平推式逆流流动，并没有考虑到实际存在的“返混”影响。返混是指在流体沿主流方向运动的同时，由于涡流、搅拌等原因，使一部分流体沿相反方向运动的现象。返混使得浓度较高处的流体为低浓流体所稀释，低浓流体也为高浓流体所增浓，因而使传质的推动力减小。

④存在困难。计算萃取塔高的关键，在于传质数据 $HETP$ 、 K_y 或 H_{OE} 等能否取得，以及对返混影响的考虑。这些数据或影响在文献中也有所介绍，但总的来说，有关的数据还比较缺乏，往往要进行专门的试验研究。

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

9.2 液液平衡原理(Phase equilibria, 2 class hour)

9.3 萃取过程计算

(Calculation of extraction processes, 3 class hour)

✓ **9.4 萃取设备** (Extraction Equipment, 2 class hour)

9.5 萃取过程的新进展

(New development in extraction techniques)

9.4 萃取设备 (Extraction Equipment)

✓9.4.1 常用萃取设备

9.4.1.1 混合-澄清槽 (Mixer-settler)

9.4.1.2 采用重力流动的萃取塔 (Extractors by gravity flow)

(1)喷洒塔 (Spray tower)

(2)填料塔 (Packed column)

(3)筛板塔 (Perforated-plate extraction towers, 多孔板萃取塔)

9.4.1.3 输入机械能量的萃取塔 (Extractors by energy supplied mechanically)

(1)转盘塔 (Agitated extraction tower)

(2)搅拌填料塔 (Packed column with stirring)

(3)脉冲萃取塔 (Pulse columns)

(4)振动筛板塔 (Reciprocating plate column)

(5)自控周期式萃取塔 (Extraction tower by cycle with automatically controlled)

9.4.1.4 离心萃取机 (Centrifugal extractors)

9.4.2 萃取设备的选择

(1) **液液传质设备的分类**。萃取设备的类型很多，可以根据不同的规则进行分类：

① 根据两液相是否连续接触可分为

逐级接触式
间歇或连续



要求：每一级都为两相提供良好的接触，使两相分层而得到相当完全的分离

连续接触式
为连续操作



要求：分散相通过连续相时有良好的两相接触，直到接触最后才分层



减少返混
重要考虑因素

② 根据设备结构特点和形状可分为

组件式设备



组件式设备一般为逐级式，可以根据需要灵活地增减级数

塔式设备



塔式设备可以是逐级式，如筛板塔；也可以是连续接触式，如填料塔

③ 根据是否由外界输入机械能量分

重力设备



图9-18的填料塔未从外界加入能量，塔内两相液体的相对运动和液滴的表面更新都是由于密度差导致的重力差所致

动力设备



当重力差很小、两液相间的 σ 较大时，液滴易于合并而难于破裂，致使两相接触面积小且传质效果差，常需以不同的方式输入机械能，如进行搅拌、振动等，这是与气液传质设备的不同之处。

(2)常用萃取设备列表

常用液液传质设备			
项目		逐级接触式	微分接触式
无外加能量		筛板塔	喷洒萃取塔 填料萃取塔
有外加能量 (形成分散相)	搅拌	混合-澄清槽 搅拌填料塔	转盘塔 搅拌挡板塔
	脉动		脉动填料塔 脉动筛板塔 振动筛板塔
	离心力	逐级接触离心机	连续接触离心机

9.4.1.1 混合—澄清槽

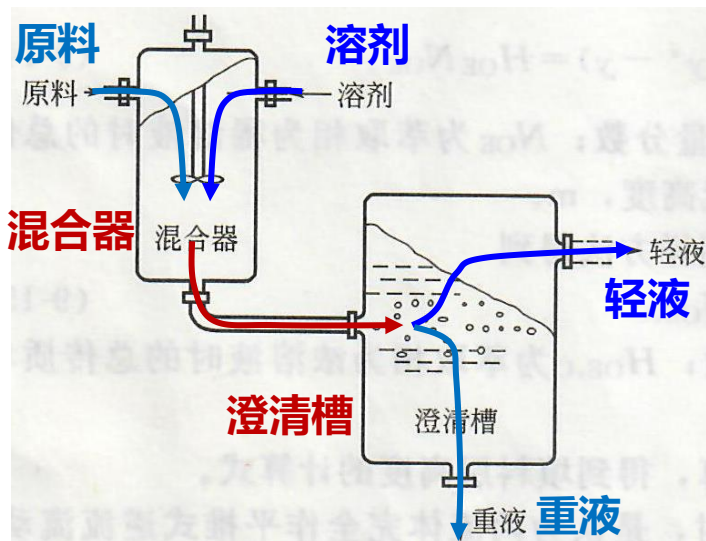


图9-19 混合-澄清槽

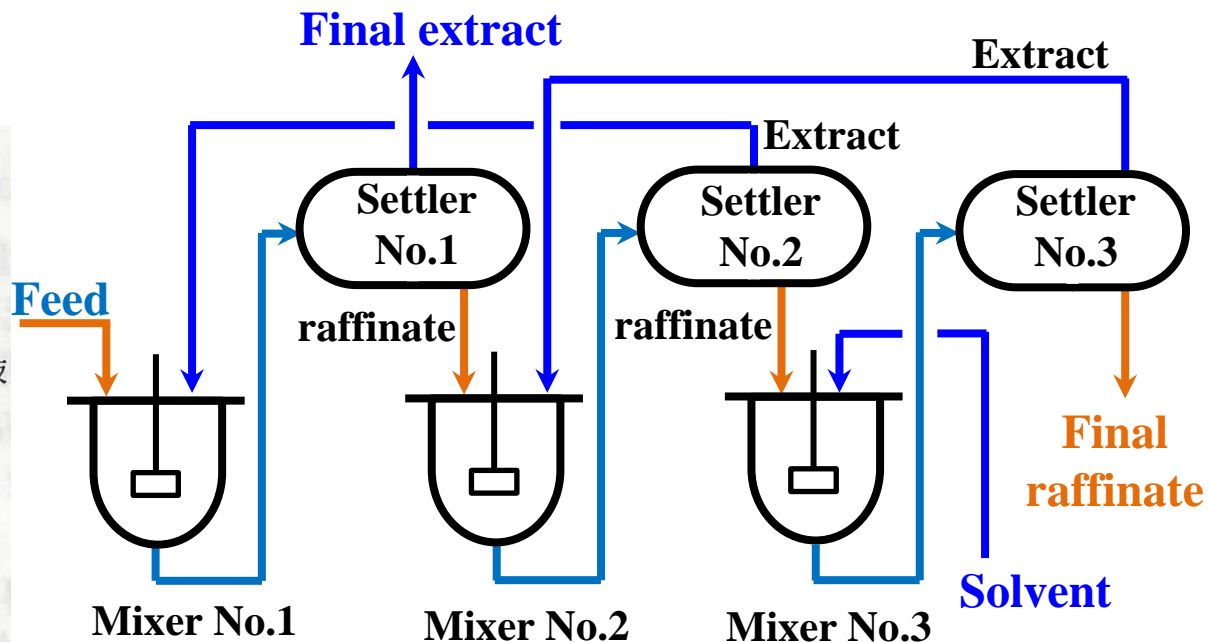


FIGURE 9.19 Mixer-settler extraction system

(1)结构原理。图9-19所示的混合—澄清槽是一种组件的级式萃取设备，它分为混合室和澄清室。原料液和萃取剂进入混合室后受搅拌而良好接触，在室内停留一定时间，经充分传质后流入澄清室。两液相混合物在澄清室因重力分为轻、重两液层，使萃取相和萃余相得以分别流出。

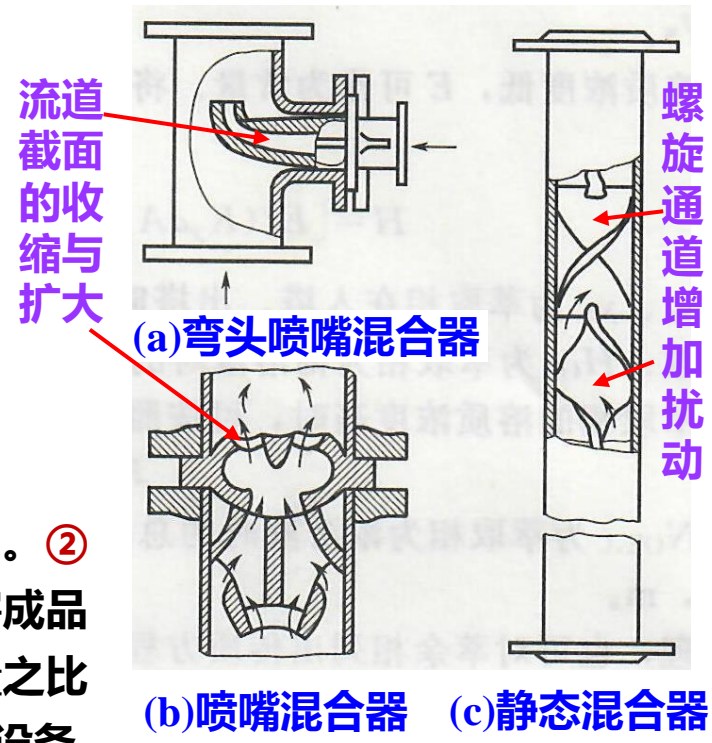
(2)混合器类型。混合室大多应用机械搅拌，有时采用压缩气体通入室底进行气流式搅拌，还可以应用如图9-20所示的流动混合器或静态混合器。这些混合器本身并没有活动部件，而是利用流体的动能使两液体得到良好的混合。

(3)多级串连。根据生产需要，可以将多个混合-澄清级串连起来组成多级逆流或多级错流的流程。多级设备一般是前后排列，但也可以将几个级上下重叠。

(4)优点：①为两液相提供良好的接触机会，级效率高于75%。②放大设计和经常操作都相当可靠；易于开工、停工，不致损害成品质量。③易实现多级连续操作，便于调整级数；两液相的流量之比可在较大范围内变化，如达10以上。④不需高厂房和复杂辅助设备

(5)缺点：①所需的搅拌功率大，约为 $1.2\sim 7.5\text{kW/m}^3$ 液体；级与级之间要用泵输送两种液体之一，动力消耗可观。②占地面积大。③设备内的存液量大，使溶剂及有关的投资大。

(6)应用：混合-澄清槽对大、中、小型生产都适用，特别在湿法冶金中得到广泛的应用。



9.4.1.2 重力流动的萃取设备

(1) 喷洒塔

①**结构原理**。图9-21为效果较好的一种塔型。

a)以**重液1**为连续相，分两路由**塔顶进入**、由**塔底流出**；**轻液2**通过塔底的**喷洒器**分散为**液滴**后，在连续相内**浮升**，到达塔顶并聚成**轻液层**后流出。塔顶、底设置了**扩大部分**，是为了使轻、重液相能得到较长的**澄清时间**，以进行较完全的分离。

b)以**轻液2**为连续相，则应将图9-21中的**塔倒置**，重相通过置于塔顶的喷洒器分散成液滴，在作为连续相的轻液内沉降到塔底，合并成重液层后流出

②**优点**：结构简单、投资少、易于维护。

③**缺点**：两相的接触面积和传质系数不大，轴向**返混**颇为**严重**，故传质效率低。相当一理论级的填料层高**HETP**约为3~6米。

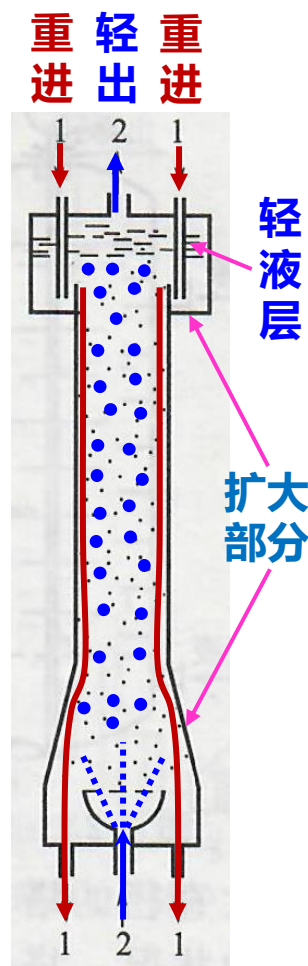


图9-21 喷洒塔

9.4.1.2 重力流动的萃取设备

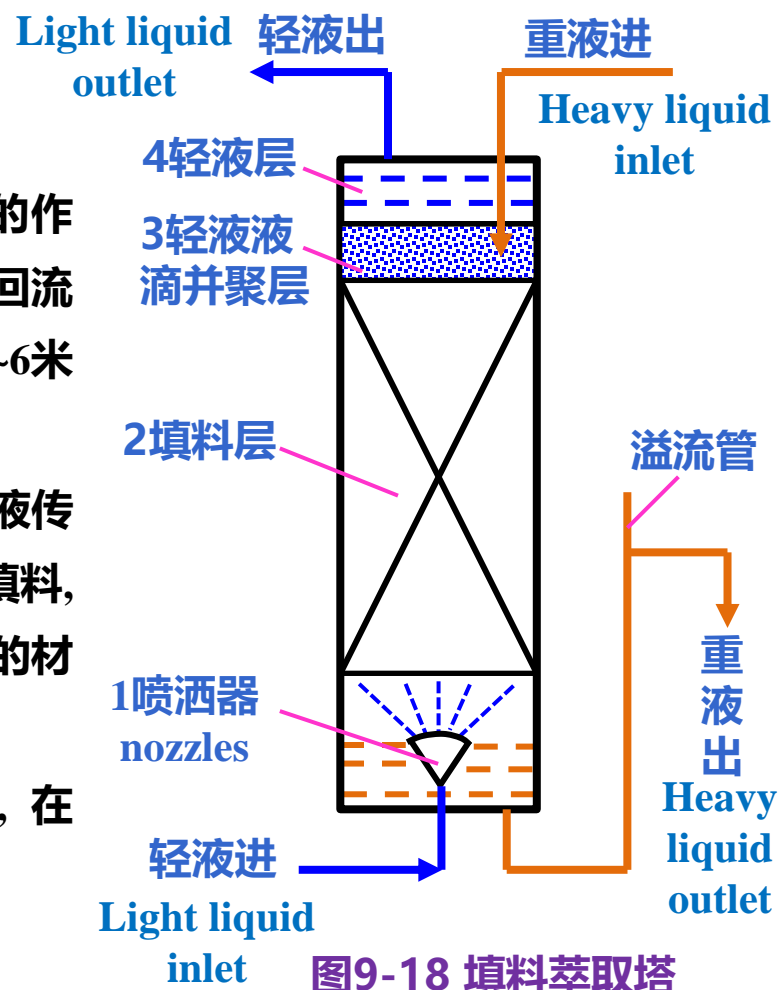
(2)填料塔

①**传质效率高**。填料萃取塔已在前面作过介绍。填料的作用不仅能使**液滴表面更新**，同时也能**抑制连续相**在塔内的回流而**减少返混**，故传质效率较喷洒塔为高。其**HETP**约为1.5~6米/理论级。

②**填料的种类**。传统的常用填料为**拉西环**和**弧鞍**，与气液传质时没有什么差别。近年来，为气液传质开发了一些高效填料，如某些新**金属填料**，在萃取中也取得了优异的效果。**填料的材质**宜为**连续相完全润湿**，而**不为分散相所润湿**。

③**填料塔优点**：结构简单，操作弹性大，效率高，通量大，在工业中应用较多。

④**填料塔限制**：不适用于有固体悬浮物的料液。



(3)筛板塔

①**轻液为分散相**。筛板萃取塔的结构与气液传质设备中的筛板塔类似，图9-22是以轻液作为分散相时的示意图。**轻液**从塔的近底部处进入到**最下一块板**下面，从筛板之下因**浮力**作用通过筛孔而被**分散**；液滴浮升到上一层筛板之下，合并、集聚成**轻液层**，又通过上层筛板的筛孔而被分散。依此，轻液每通过**一层筛板就分散—合并**一次，直到塔顶集聚成轻液层后引出。作为连续相的**重液**则在筛板之上**横向**流过，与轻液液滴进行传质，然后沿**溢流管**流到下一层筛板，逐板与轻液传质，直到塔的底段后流出。

②**筛板塔特点**。与气液传质设备不同，萃取塔筛板的特点是溢流管**无溢流堰**。

③**重液为分散相**。使塔身放在倒转的位置上，即**溢流管**应改装在筛板之上成**升液管**，作为连续相的轻液沿管上升

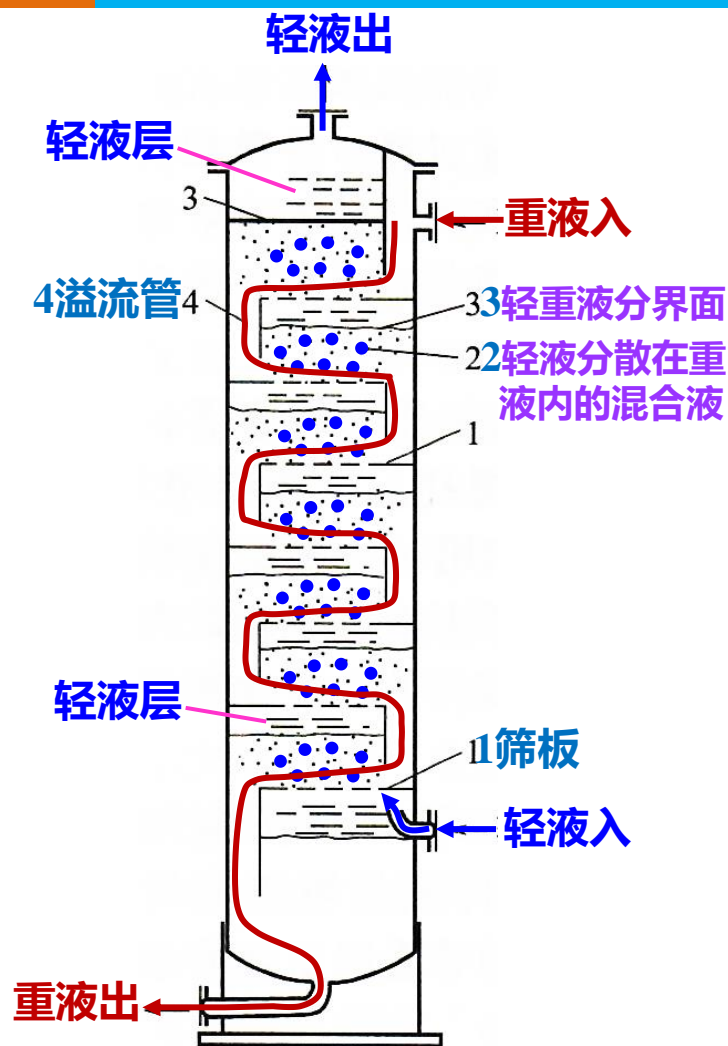


图9-22 筛板萃取塔

④**筛板作用**。筛板具有使分散相反复地**分散与合并**的作用，一层筛板相当于一个实际萃取级。此外，还基本上**消除了**筛板上下空间的**返混**，故筛板塔可视为一系列**矮的喷洒塔重叠**而构成，能达到较高的传质效率或相当于较多的理论级数。

⑤**影响因素**。a)推动轻液通过筛板的**压差**，正比例于重液与轻液的**密度差**和板下轻液层**厚度**： $\Delta p = \Delta \rho gh$ 。b)轻液层的**下界面**不能低于降液管**底部**，否则塔的操作就被破坏。c)增大**板间距**虽可以增加这一压差，也增大塔的处理能力，但会使得塔高增大。d)在液滴刚产生时的传质速率特别高，这一现象称为“**端效应**”。从希望液滴在一定塔高内能较多次地合并和分散的角度看，板间距不宜过大，工业塔板间距一般取300mm左右。e)筛板上的**筛孔**按正三角形排列，孔径通常为3~8mm，孔间距为孔径的3~4倍。e)**界面张力**较大的物系宜用较小的孔径，以促使生成较小的液滴。

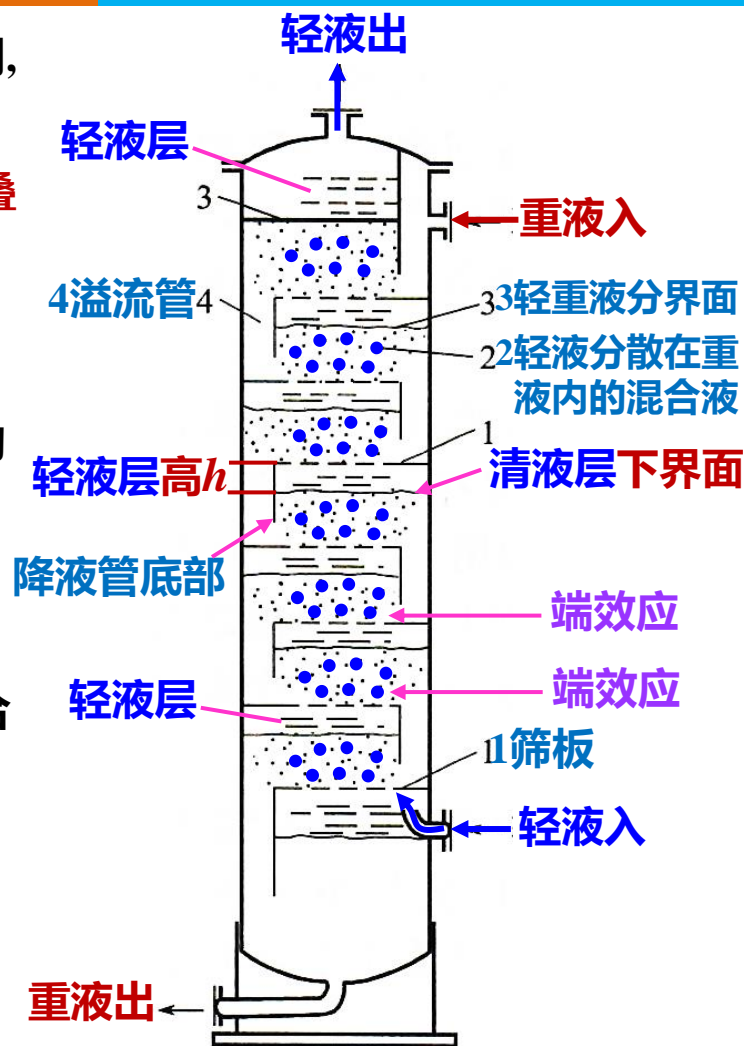


图9-22 筛板萃取塔

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.4 萃取设备 (Extraction Equipment, 2 class hour)

9.4.1 常用萃取设备

9.4.1.1 混合-澄清槽 (Mixer-settler)

9.4.1.2 采用重力流动的萃取塔 (Extractors by gravity flow)

(1)喷洒塔 (Spray tower)

(2)填料塔 (Packed column)

(3)筛板塔 (Perforated-plate extraction towers, 多孔板萃取塔)

✓9.4.1.3 输入机械能量的萃取塔 (Extractors by energy supplied mechanically)

(1)转盘塔 (Rotating disk contractor, RDC)

(2)搅拌填料塔 (Packed column with stirring)

(3)脉冲萃取塔 (Pulse columns)

(4)振动筛板塔 (Reciprocating plate column)

(5)自控周期式萃取塔 (Extraction tower by cycle with automatically controlled)

9.4.1.4 离心萃取机 (Centrifugal extractors)

9.4.1.3 输入机械能量的的萃取塔

对两液相界面张力较大的物系, 为改善塔内的传质状况

需从外界输入机械能量, 使液滴破立、分散, 产生较大的传质面积, 促进表面更新

输入能量常用方式:

转动式: 转盘塔、搅拌填料塔;

脉冲(振动)式: 脉冲筛板塔、脉冲填料塔等

(1) 转盘萃取塔(RDC塔)

①结构原理。在塔的内壁从上到下装设有一组等距离的固定环, 塔的轴线上装设有中心转轴, 轴上固定着一组圆形转盘, 每只转盘都位于两相邻固定环的正中间。操作时, 转轴由电动机驱动, 连带转盘旋转, 使两液相也随着转动。两相液流中因而产生相当大的速度梯度和剪切应力, 一方面使连续相产生旋涡运动, 另一方面也促使分散相的液滴变形、破裂及合并, 故能提高传质系数, 更新及增大相界面积。固定环则起到抑制轴向返混的作用, 使旋涡运动大致被限制在两固定环之间的区域。转盘和固定环都较薄而光滑, 故液体中不至有局部的高应力区, 避免乳化现象产生, 有利于轻、重液相的分离。

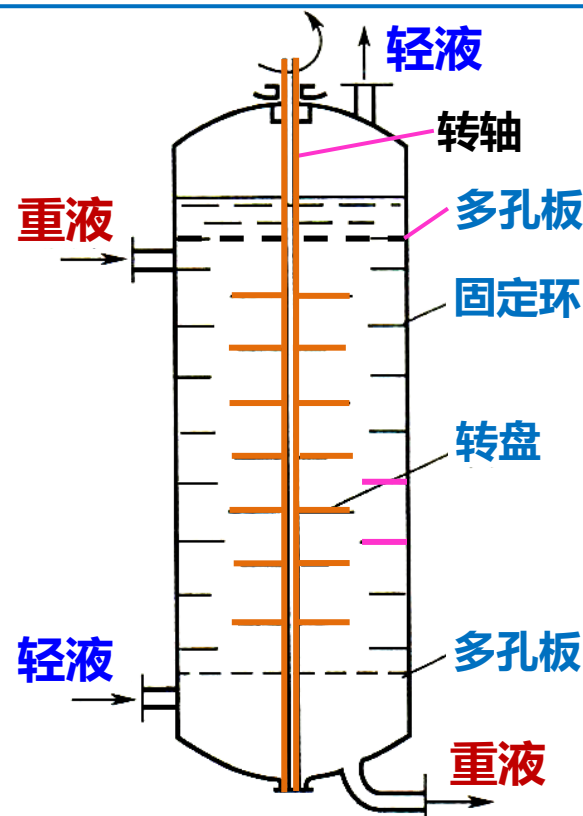


图9-23 转盘塔

②**轻液进入**。由于转盘能分散液体，故塔内无需另设喷洒器。只是对于**大直径的塔**，液体宜顺着旋转方向从**切线进口**引入，以免冲击塔内已经建立起来的流动状况。塔顶段和底段各装置一层**固定栅板**，以使塔顶、底**澄清区**不受转盘的影响。

③**结构参数**。转盘塔主要结构参量间的关系在下述范围内：

塔径/转盘直径=1.5~2.5； 塔径/转盘间距=2~8

塔径/固定环开孔直径=1.3~1.6；

④**转速影响**。在转盘塔中，最重要的操作参量和设计参量是**转速**。转速**偏低**，输入的机械能不足以克服界面张力，传质性能得不到明显的改善；转速**偏高**，不仅消耗的机械能量大，而且由于分散相的液滴很细，澄清很慢，使塔的生产能力明显下降；当转速**过高**，分散相将过于细小而乳化，塔的操作会被破坏。适宜的**转速**主要**取决于**物系的**性质**和转盘的**大小**，也与上述**结构参量**有关。重要的物性有：**界面张力**、**密度差**和两液体的**施米特准数**【 $Sc=\mu/(\rho D_{\text{扩散}})$ 】等。界面张力或密度差愈大，适宜的转速和所需的功率也愈大。

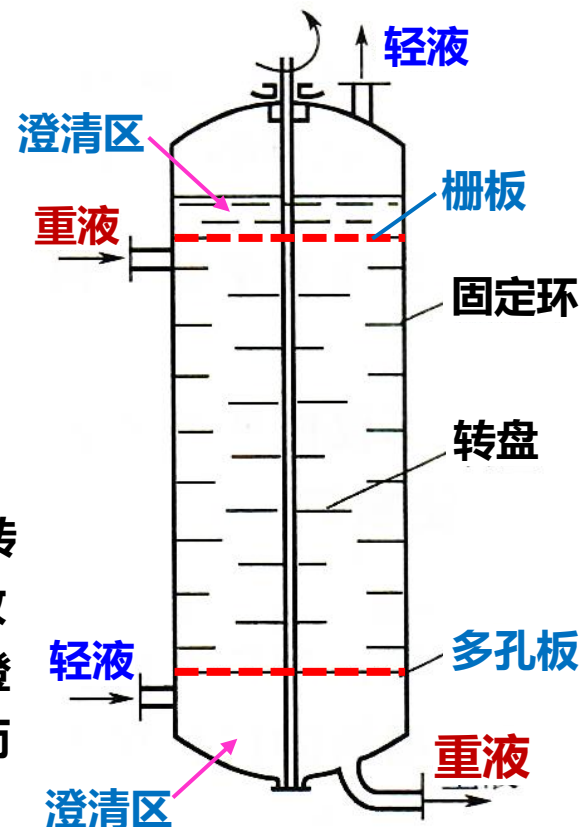


图9-23 转盘塔

(2)搅拌填料塔

①**结构原理**。搅拌填料塔是最早工业化的一种转动式输入能量的萃取塔。**填料**沿塔高分为若干等分，在两段填料之间的区域进行搅拌。**搅拌器**用涡轮式，都装在同一根中心**转轴**上。**填料**为空隙率达98%的丝网填料，其**作用**是：一方面促使液滴**合并**、轻液**上浮**、重液**下沉**；另方面抑制轴向**返混**。有填料分段且在填料段间进行搅拌，已**属于逐级接触式**而不再是连续接触式的塔设备了。一个搅拌区加填料段，就相当于一级“搅拌—澄清槽”。

②**转速影响**。搅拌填料塔也称为夏贝尔(Scheibel)塔，从转动装置输入机械能以促进传质的**原理**和选用转速**考虑**，与转盘塔相同

③**优点不足**。填料的装设使得搅拌填料塔的结构较为复杂，但填料促使两液相分离的作用，使其效果优于转盘塔，但它不适用于含有悬浮固体的物料。

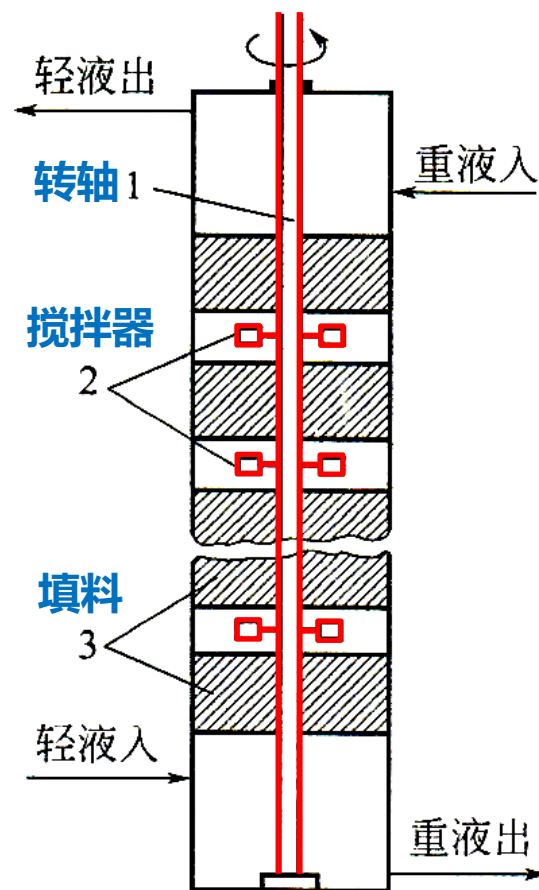


图9-24 搅拌填料塔

(3)脉冲萃取塔

①**结构原理**。对萃取塔输入机械能量的方式，还可以在塔的底部设置**脉冲发生器**，将脉冲输入塔内，使轻重液体在塔内流动的同时叠加着**上下脉动**的运动。脉冲的输入可以采用不同的方法。**图(a)**是直接将发生脉冲的**往复泵**连接在轻液入口管中，**图(b)**则使往复泵发生的脉冲通过**隔膜**输入塔底。以**聚四氟乙烯**制成的波纹管作箱状的隔膜，因其耐腐蚀及强度性能优越，还有对脉冲振幅及频率的可调范围大，而得到较广泛的应用。

②**工业应用**。脉冲萃取塔适用于有**腐蚀性**或含有**悬浮固体**的液体，特别是可以使活动部件的机械与**放射性液体**隔开必要的距离，故在原子能材料的生产中得到广泛的应用。

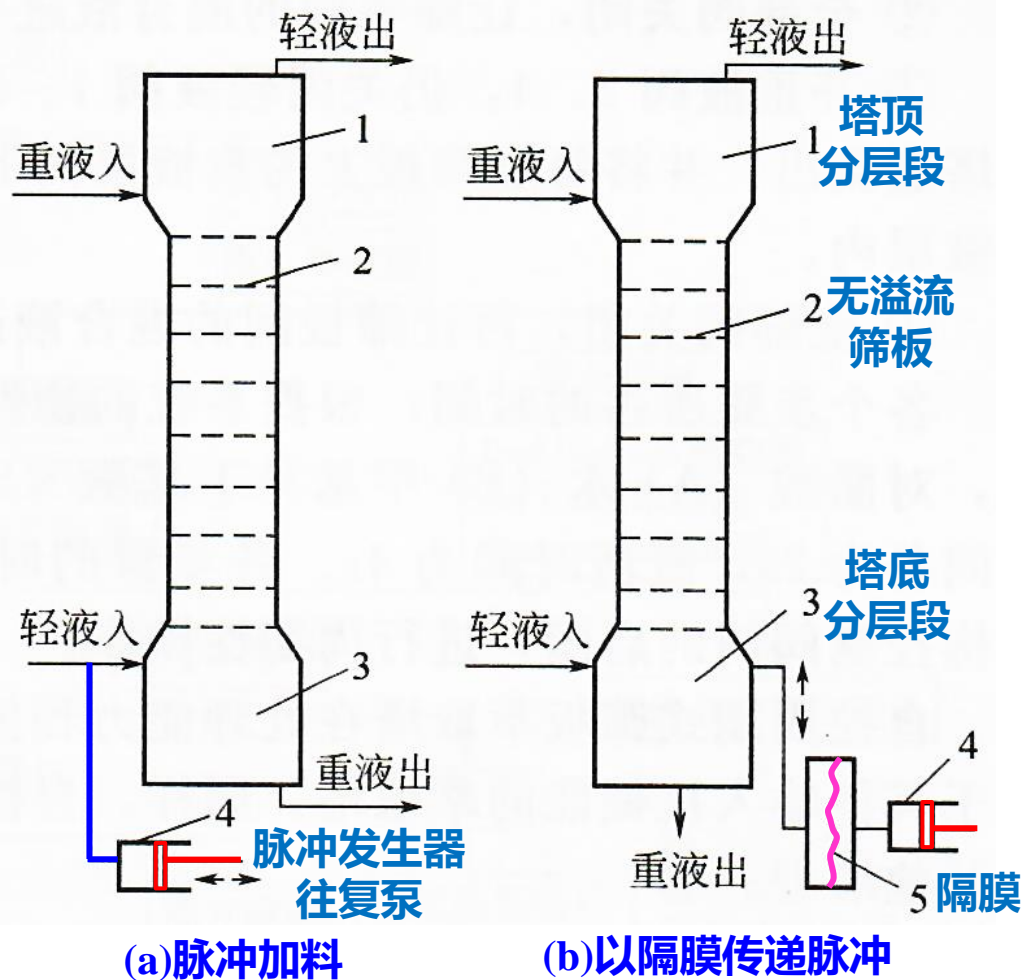


图9-25 脉冲萃取塔

③**脉冲对填料、筛板塔的影响**。前述喷洒式、填料式和筛板式萃取塔，都可以加上脉冲发生器来改善其传质效果。应当注意的是：常用的**乱堆填料**会在脉冲的长期作用下发生有序性的重排，**引起沟流**，故要求填料塔设置适当的内部再分配器；**筛板塔**输入脉冲后，液体的上下运动使得**轻液重液都能通过筛孔**，并被分散，于是溢流管就没有必要了，有了反而会造成短路，故塔内一般都不设置溢流装置，如图9-25中所示的**无溢流的筛板萃取塔**。

④**脉冲参量**。脉冲萃取塔的重要操作参量是脉冲的**频率 f** 和**振幅 A** ，通常可用两者之积 $A \cdot f$ 作为输入机械能大小的指标。 $A \cdot f$ 称为**脉冲速度**，其单位常用（米/分）表示。

⑤**脉冲速度的影响**。随 $A \cdot f$ 的**增大**，脉冲筛板塔内的传质在开始时**明显改善**；当 $A \cdot f$ 增加到**某一数值**后传质情况就几乎**保持不变**；若 $A \cdot f$ 继续增大到**一定程度**，分散得过于细小的液滴会来不及合并、澄清而使**传质急剧恶化**。工业塔推荐使用的脉冲速度较大：**频率 f** 约50~200次/分，**振幅 A** 为6~25毫米。

⑥**适宜的频率与振幅**。脉冲填料塔的操作特性与脉冲筛板塔类似，试验表明，采用**较高的频率和较小的振幅**，将使得同样能耗下的传质效果更好。对脉冲喷洒塔的试验表明：只有在频率高于**200次/分**时，才能观察到脉冲的加入对传质效果的改善。

⑦**往复筛板塔**。对于**大塔径**的萃取塔，使液体产生所需的**脉冲运动**较为**困难**，可采用使筛板作上下运动的**往复筛板塔**。塔内的筛板都固定在同一根(或几根)可作上下往复运动的轴上，**用筛板的上下往复运动来代替流体的上下脉冲运动**，以取得类似的效果。

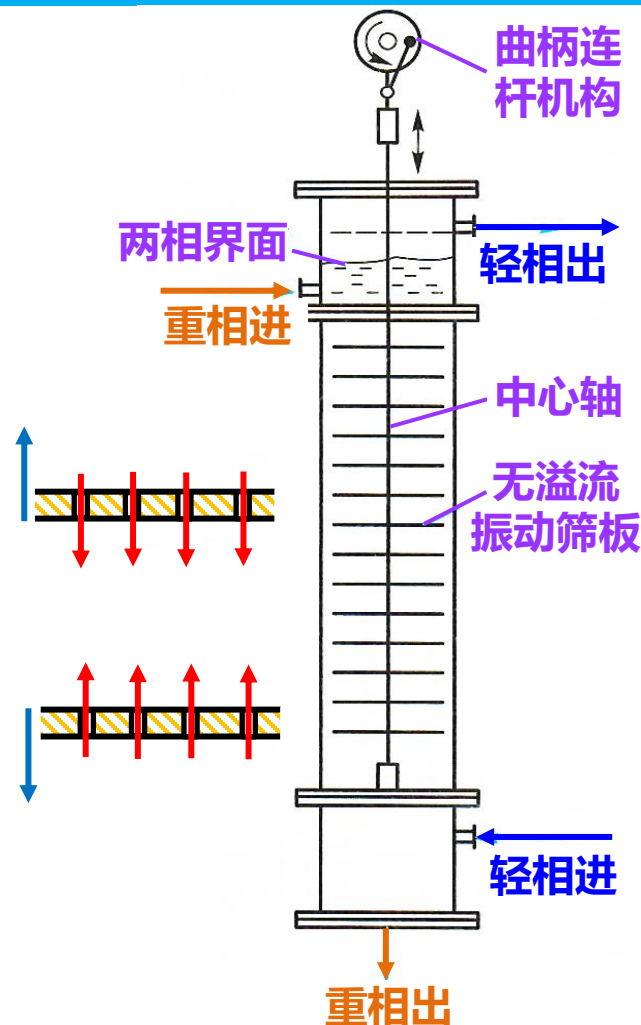
(4)往复筛板萃取塔(振动筛板塔)

①**结构与原理**。将若干层筛板按一定板间距**固定**在**中心轴**上，由塔顶的**传动机构**驱动作往复运动，往复振幅一般为3~50mm，频率可达 100min^{-1} 。当筛板**向上**运动时，迫使筛板**上侧**的液体经筛孔**向下**喷射；反之，当筛板**向下**运动时，迫使筛板**下侧**的液体经筛孔**向上**喷射。为防止液体沿筛板与塔壁间的缝隙走短路，应每隔若干块筛板在塔壁内设置一块**环形挡板**。

②**效率与频率**。振动筛板塔的效率与塔板的往复频率密切相关。当振幅一定时，在不发生液泛前提下，**效率随频率增大而提高**。

③**振动与脉动**。振动筛板起**机械搅拌**作用，脉动筛板塔是利用轻重液体的**惯性差异**。

④**优点与应用**。振动筛板塔可大幅度地增加**相际接触**面积和提高液体的**湍动程度**，传质效率高，流动阻力小，操作方便，生产能力大，在石油化工、制药及湿法冶金工业中的应用日益广泛。



以上各种输入机械能的萃取塔都有一共同的缺点：在传质效果得到提高的同时，处理能力却会或多或少地下降。

其原因是：机械能的输入既使连续相加剧湍动，又使液滴分散得较细，故混合液难以澄清，液滴易被带走，即其液泛速度比同样结构参数的重力流动式萃取塔为小。

如果机械能的输入是间歇的，给予适当的澄清时间，将有助于解决这一矛盾，如自控周期式萃取塔。

(5) 自控周期式萃取塔

1) 操作原理。在每两层筛板间的区域内都有轻液和重液，并已部分分层，而筛孔的直径较小，使液体不能靠重力产生的压差通过。操作时，每一周期分为四个步骤：

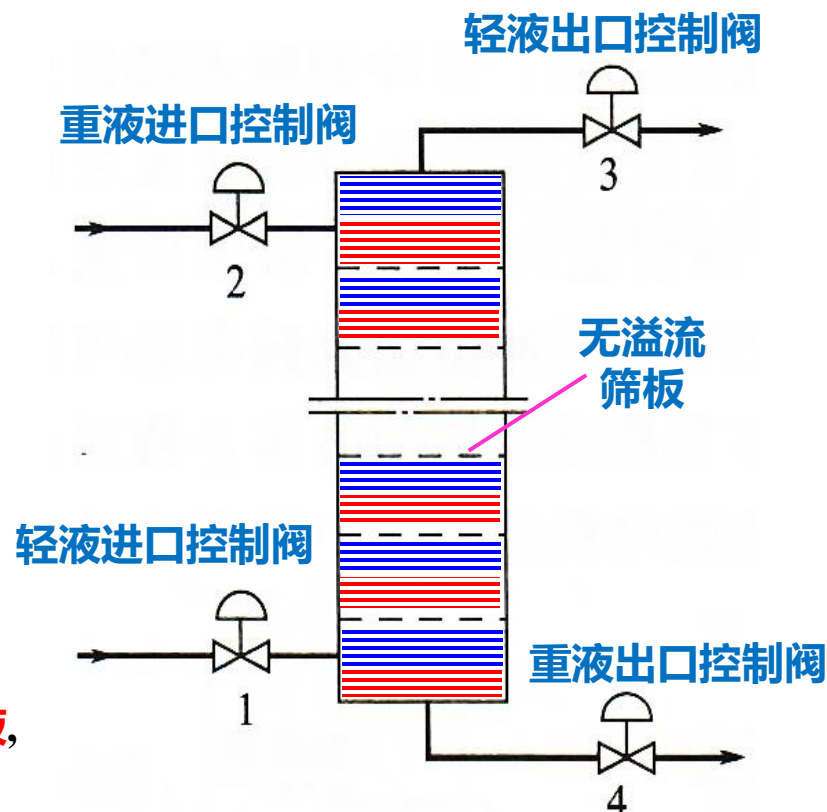
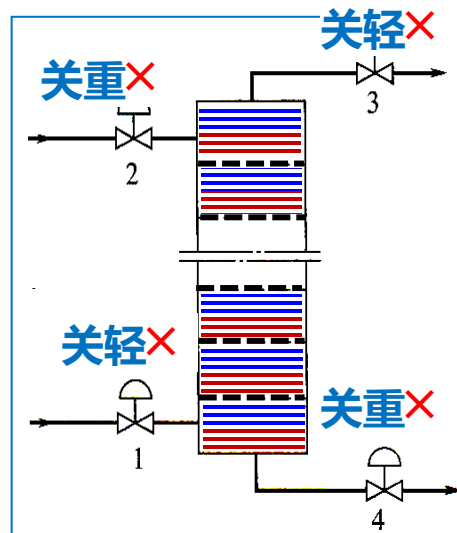
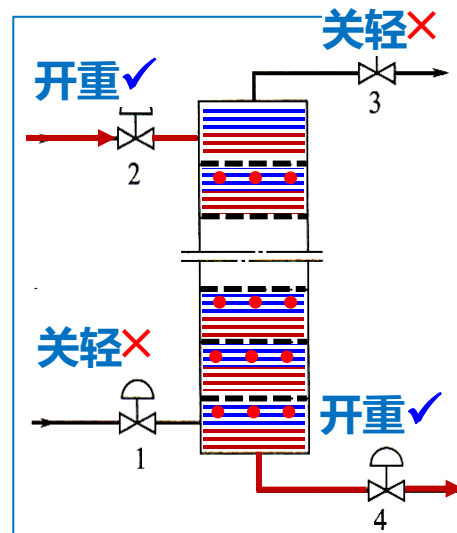
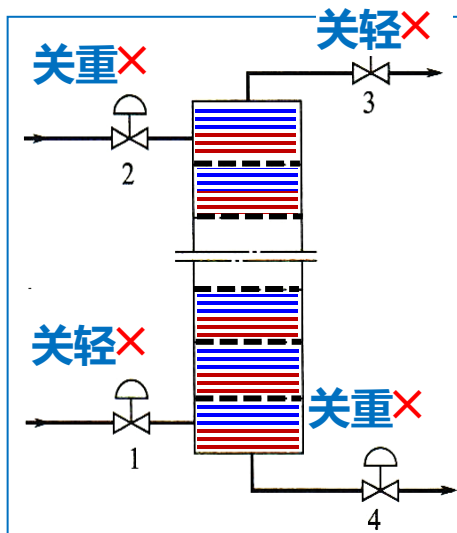
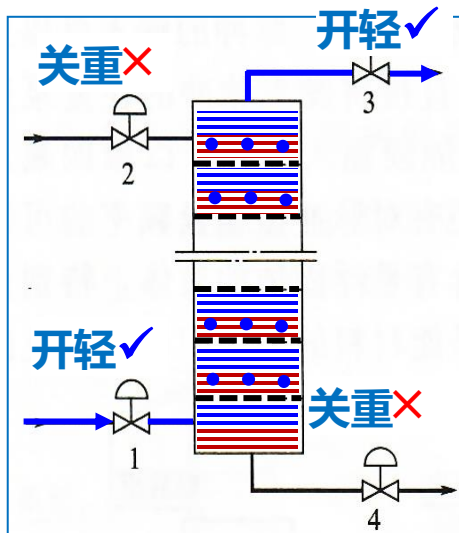


图9-26 自控周期式筛板萃取塔



①**关闭**重液阀2、4，**开**轻液阀1、3，轻液通入塔内，板间的混合液进行澄清，将每层筛板下的轻液层**清**分**层**。

向上压过筛孔，分散在重液内，从塔顶流出。

③**关**轻液阀1、3，**开**重液阀2、4，重液通入塔内，将每层筛板上的重液层**清**分**层**。
向下压过筛孔，分散在轻液层内，从塔底流出。

④**全部**阀**关**闭，再让筛板间的混合液进行**澄清**分**层**。

3)优点。 自控周期式筛板萃取塔在**处理能力**和**传质效果**两方面，**均优于**其它**输入机械能**的萃取塔。自控周期操作也可用于其它塔型。

9.4.1.4 离心萃取机

离心萃取器是利用离心力使两相快速混合、快速分离重相收集室的萃取装置，广泛用于制药、香料、废水处理、核燃料处理等领域。离心萃取器的类型按两相接触方式：

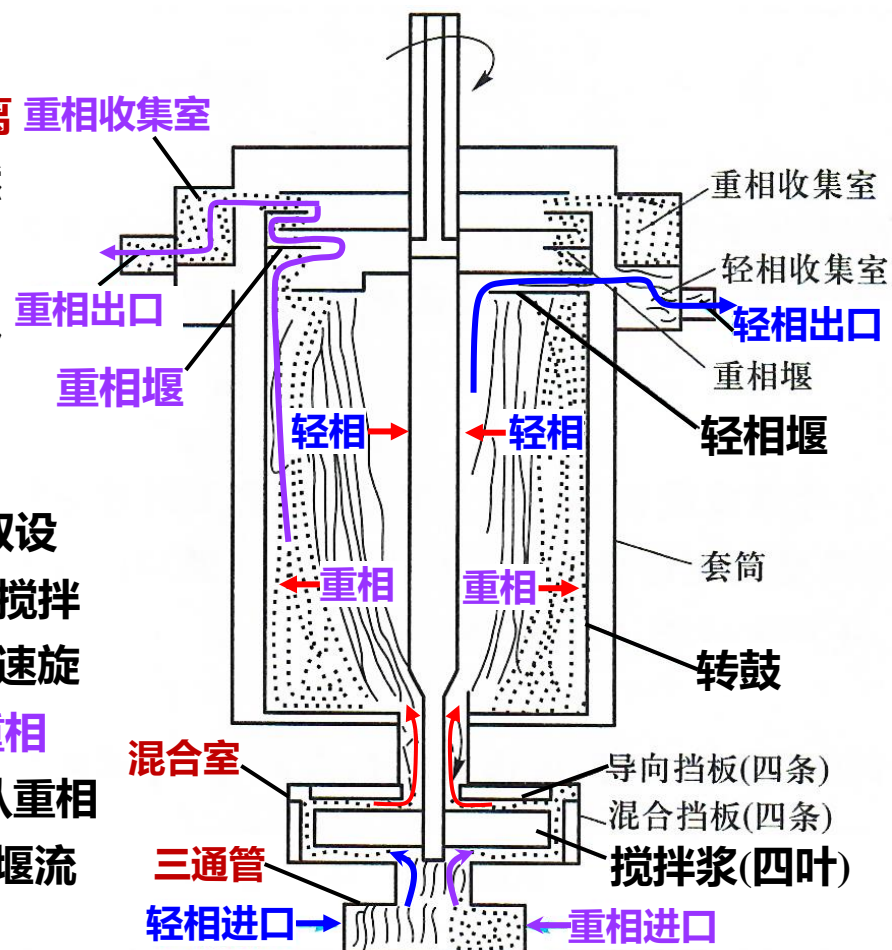
逐级接触式 ➡ 两相的作用过程与混合—澄清器类似

微分接触式 ➡ 两相接触方式与连续逆流萃取塔相似

(1) 转筒式离心萃取器

①**结构流程**。转筒式离心萃取器属于单级接触式萃取设备。重相和轻相由底部的三通管并流进入混合室，在搅拌浆的剧烈搅拌下，两相充分混合传质后，一道进入高速旋转的转筒。在离心力的作用下，转筒内混合液中的重相(小点)被甩向转鼓外缘，经重相堰流至重相收集室，从重相排出口流出。而轻相被挤向转鼓中心(线条)，经轻相堰流至轻相收集室，从轻相排出口流出。

②**设备优点**。结构简单，效率较高，易于控制，运行可靠



(1) 转筒式离心萃取器

(2)波特式(Podebielniak)离心萃取器

①**结构**。波特式离心萃取机(POD离心萃取机)属于**微分接触式**萃取设备,应用较广。

它的**转子**具有**螺旋形**通道,由**多孔**的长带卷成,转速2000~5000转/分,产生的离心力为重力的500-2000倍。**转轴**内设置**中心管**和中心管外的**套管**,供轻液、重液进和出。

②**流程**。操作时, **重液**由左边的中心管进入转子的**内层**, **轻液**则由右边的中心管进入转子的**外层**。在离心力场的作用下,重液由内层流向外层,而轻液则靠压差由外层流向内层。同时,流体通过螺旋带上的小孔被分散,两液体在**逆流**流动中进行密切**接触**,并能有效地分层,故传质效率甚高。另方面,由于受机械强度的限制,转子不能做得很大,单机一般只能提供约3~7个理论级,处理能力每小时达数十立方米。

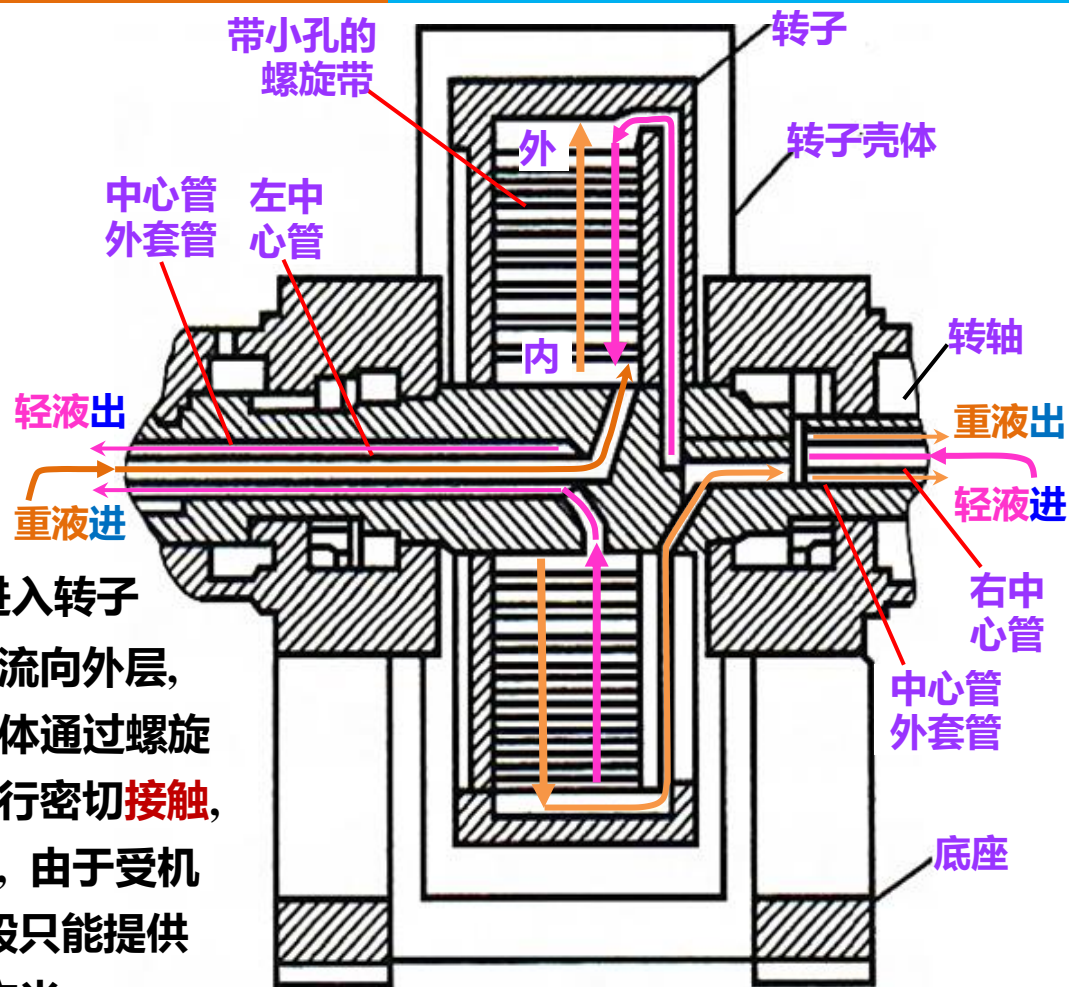


图9-27 离心萃取机

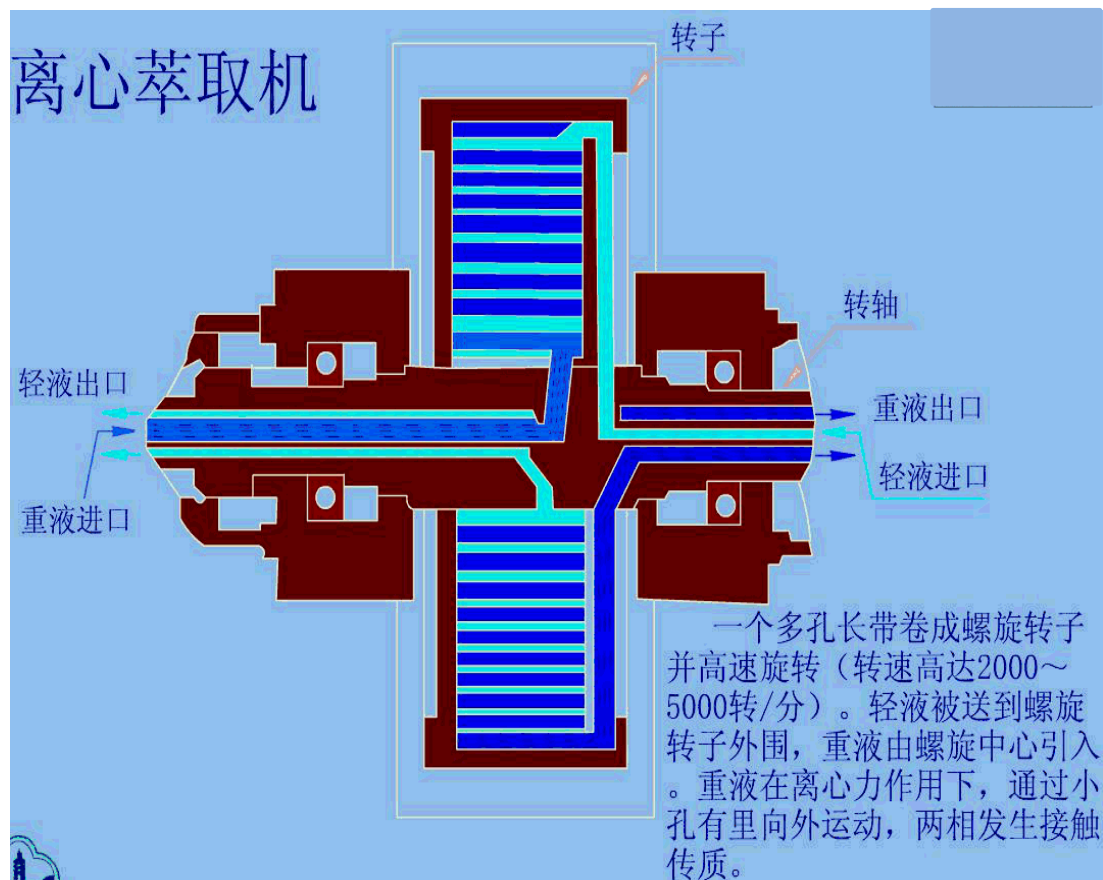
(3) 离心萃取器的特点与应用

①**优点**。离心萃取器除了能处理其它萃取设备不能处理的物系以外，还具有以下优点：**结构紧凑**，故能提高空间利用率；持液量小，器内**存留时间短**，适用于处理贵重、易于变质的物料，如抗菌素等。

②**缺点**。离心萃取机的缺点是：结构复杂造价高，维修费和能耗也大，故其推广应用颇受限制。

③**应用场合**。当参与萃取的两液体**密度差很小**，或**界面张力小**而易于乳化，或粘度很大时，两相接触状况不佳，特别是很难靠重力使萃取相与萃余相**分离**，此时，

可以利用比重力大得多的**离心力**来完成萃取所需的**混合**和**澄清**两过程。



第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.4 萃取设备 (Extraction Equipment, 2 class hour)

9.4.1 常用萃取设备

9.4.1.1 混合-澄清槽 (Mixer-settler)

9.4.1.2 采用重力流动的萃取塔 (Extractors by gravity flow)

(1)喷洒塔 (2)填料塔 (3)筛板塔 (多孔板萃取塔)

9.4.1.3 输入机械能量的萃取塔 (Extractors by energy supplied mechanically)

(1)转盘塔 (2)搅拌填料塔 (3)脉冲萃取塔 (4)自控周期式萃取塔

9.4.1.4 离心萃取机

(1)转筒式离心萃取器 (2)波特式(Podebielniak)离心萃取器

✓9.4.2 萃取设备的选择

(1)工业萃取设备的分类

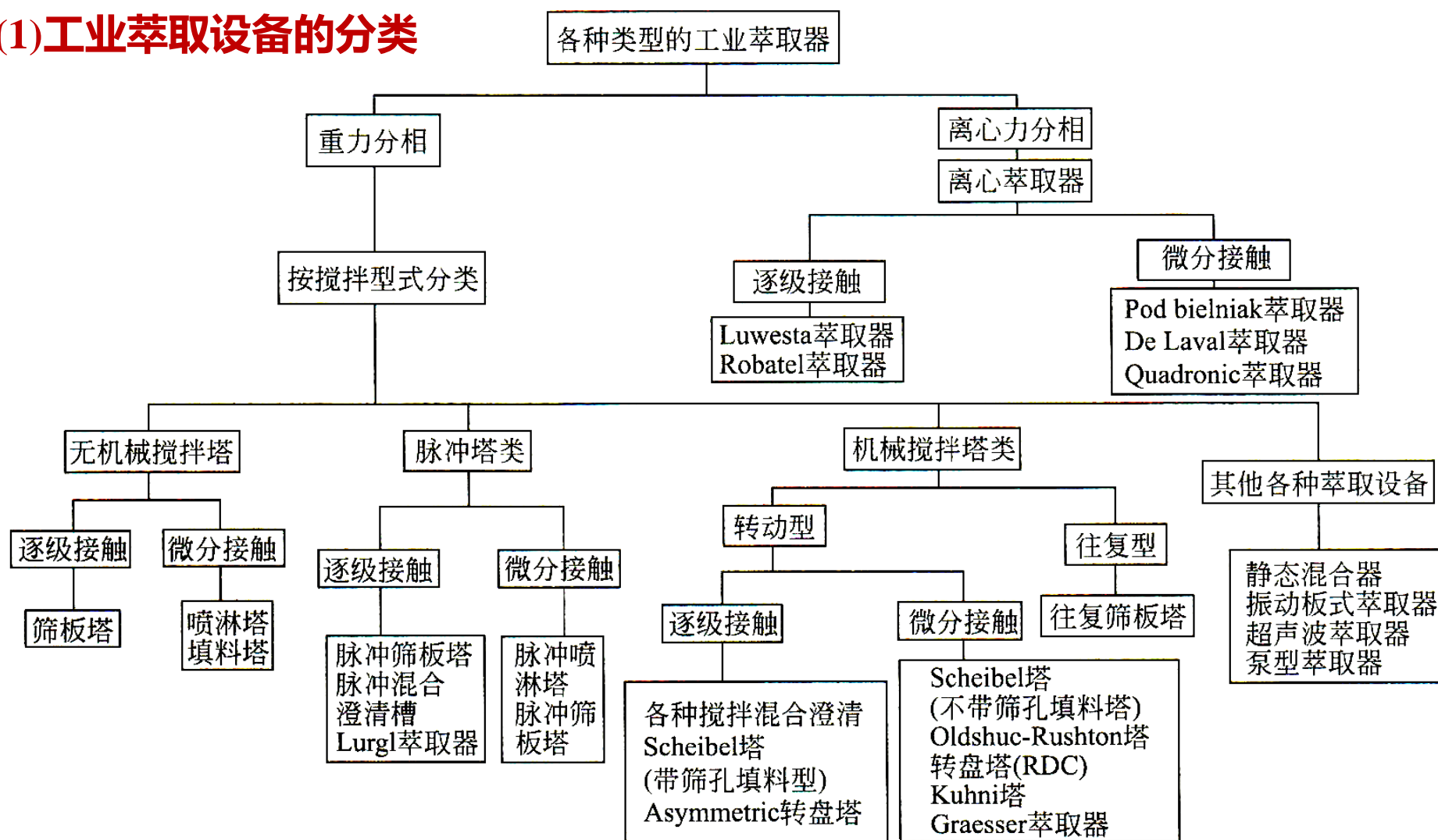


图9-28 萃取设备的分类

(2) 萃取设备的选择

1) **了解设备, 掌控因素**。在选择萃取设备时, 需要了解或掌握**两种情况**: 一是对可供挑选的**各种设备**的性能有较**全面了解**, 二是要掌握所要解决问题的**复杂性**和**多因素性**, 包括体系的各种物理性质, 对分离的要求、处理量大小等等。甚至还应包括投资条件, 技术与操作的可靠性, 建设项目地理环境等因素。

2) **设备选型原则**。尽管选择萃取设备因素繁杂, 但还是有一些原则可循。最基本的原则是应**满足生产工艺要求和条件**, 然后从经济的角度衡量, 使**成本趋于最低**。选择萃取设备遵循的原则:

①**体系特性**。系统物理性质往往是首先要考虑的因素之一。如果系统稳定性差或两相**密度差小**, 则选用**离心式萃取器**比较合适; 若**粘度高**、界面张力大, 可选用有**补充能量**的动力萃取设备。

②**处理量**。一般认为转盘塔、筛板塔、高效填料塔和混合澄清槽的**处理能力较大**, 而**离心式萃取设备处理量最小**。

③**理论级数**。所选萃取设备必须能满足完成给定分离任务的要求。通常若**级数在5级以上**, 则**不应考虑**: 填料塔、筛板塔等无外加能量的设备。而当**级数相当多时**(如几十级甚至上百级)则**混合澄清槽**是合适的选择, 如在**稀土工业**中就有极成功的典型例子。

(2)萃取设备的选择

2) 设备选型原则

④**设备投资、操作周期和维修费用。**设备制造费用、日常操作运转费用及检修费用也是需要考虑的。当这几个因素产生矛盾时,应与其他因素一起进行综合考虑,再对设备进行选型。

⑤**生产场地。**生产场地通常是指厂区能给所选设备提供的面积和高度。显然,塔型设备占地小但高度大,混合澄清槽类设备则占地较大而高度小。

⑥**生产操作者的经验。**一般来说混和澄清槽类设备比较容易操作,因为其过程比较直观,而塔型设备的操作难度相对大一些。随着先进控制技术的日益发展,这种差别已逐步缩小,但同时也对操作者的素质提出了更高的要求。

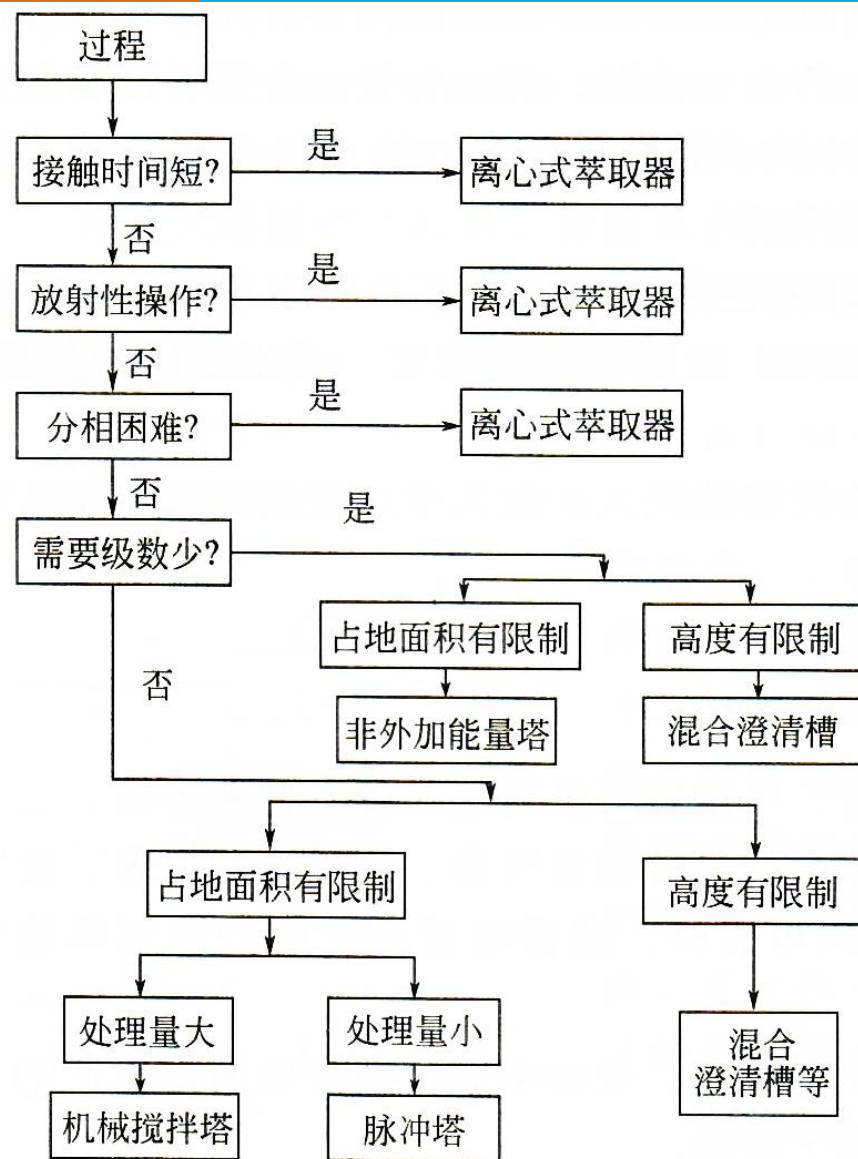


图9-29 萃取设备选择

萃取设备的选择参考表

设备名称 综合因素		喷洒塔	填料塔	筛板塔	转盘塔	振动筛板塔 脉动筛板塔	离心萃 取器	混合-澄 清器
工艺 条件	理论级数多	×	△	△	○	○(适合用)	△	△
	处理量大	×	×	△	○	×(不适用)	×	△
	两相流量比大	×	×	×	△	△(可以用)	○	○
体系 物性	密度差小	×	×	×	△	△	○	△
	粘度高	×	×	×	△	△	○	△
	界面张力大	×	×	×	△	△	○	△
	腐蚀性强	○	○	△	△	△	×	×
	含固体悬浮物	○	×	×	○	△	×	○
设备 费用	制造成本	○	△	△	△	△	×	△
	操作费用	○	○	○	△	△	×	×
	维修费用	○	○	△	△	△	×	△
工作 场地	面积有限	○	○	○	○	○	○	×
	高度有限	×	×	×	△	△	○	○

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.1 概述 (Overview, 1 class hour)

9.2 液液平衡原理(Phase equilibria, 2 class hour)

9.3 萃取过程计算

(Calculation of extraction processes, 3 class hour)

9.4 萃取设备 (Extraction Equipment, 2 class hour)

✓9.5 萃取过程的新进展

(New development in extraction techniques)

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.5 萃取过程新进展

✓ 9.5.1 超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction)

9.5.2 反胶束萃取 (Reversed Micelles Extraction)

9.5.3 双水相萃取 (Aqueous Two-Phase Extraction, ATPE)

9.5.4 络合萃取 (Complexation Extraction)

9.5.1超临界流体萃取

(1)概述

1)定义。超临界流体萃取是用超过临界温度、临界压力状态下的**气体**作为溶剂，以萃取待分离混合物中的物质，再采用**等温变压**或**等压变温**的方式，将溶剂气体与溶质分离的单元操作。

超临界流体(SCF)是指物质的温度和压力分别超过其临界温度 T_C 和临界压力 P_C 时的流体。超临界态流体有别于液体和气体：

①**液气连续过渡**。处于临界点状态的物质可实现液态到气态的连续过渡，两相界面消失，汽化热为零。

②**不能液化**。超过临界温度的物质，不论压力多大都不能液化，压力变化只引起流体密度变化。

③**兼有液气某些特性**。SCF既具有接近气体的粘度和渗透力，又具有接近液体的密度和溶解能力。

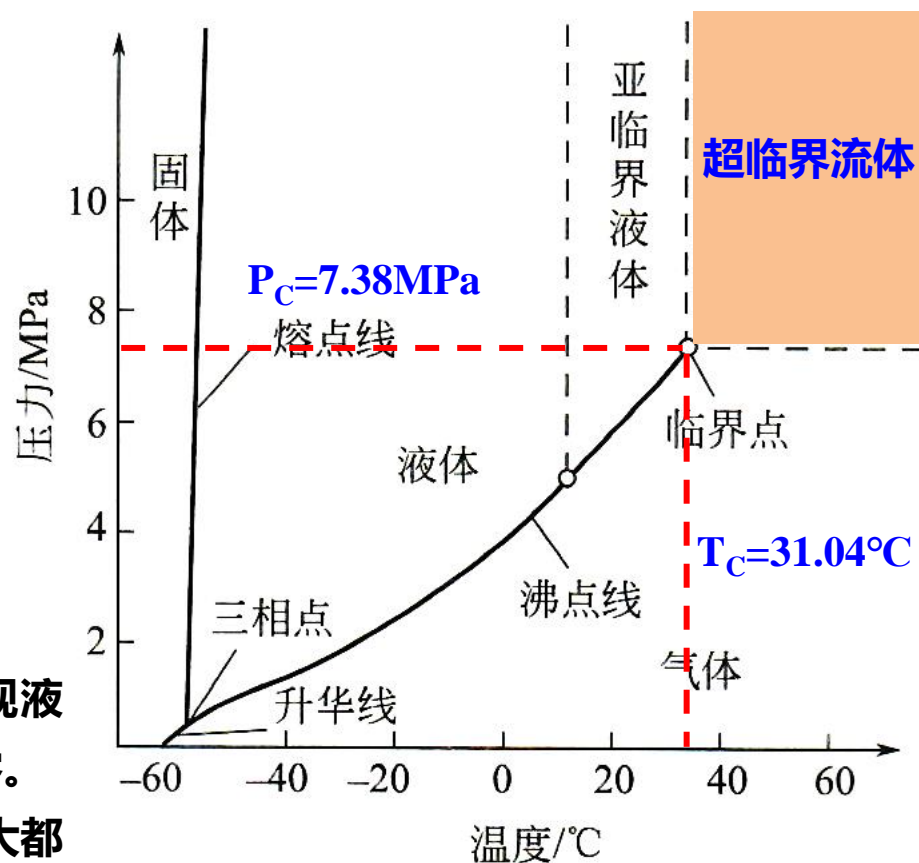


图9-30 二氧化碳的P-T图

(1)概述

2)超临界萃取发展历程

①**盐溶于超临界乙醇**。早在1879年,人们就有了SCF萃取这一概念。当时发现一些低挥发性的物质如氯化钴、碘化钾、溴化钾等物质能在压力高时溶解在超临界乙醇中,而当压力降低时又可析出。后来,人们又认识到地球演变过程中水对岩石的形成、甲烷对石油的形成和迁移都与SCF的溶解作用有关。

②**石油脱沥青**。1942年,前苏联科学家曾指出,可将SCF技术应用于渣油脱沥青过程;其基础理论和实际应用的研究到50年代后期开始进行。

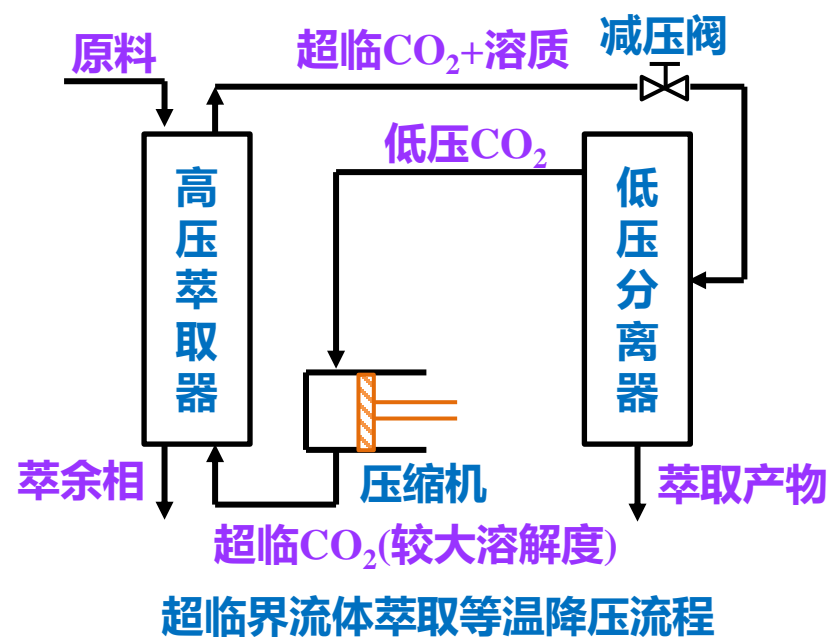
③**临界流体分离有机物**。70年代,全球能源危机使节能成为研究的热点,SCF萃取和膜分离等新分离方法的应用逐步发展起来。许多研究者研究了用SCF分离有机物的水溶液,期望以此取代能耗较高的精馏过程。

④**超临界流体萃取与反应**。目前,SCF作为一种新的技术手段,不仅用于SCF萃取,还用于SCF反应、SCF色谱、SCF重结晶提纯或制备微细颗粒材料等。

3) **超临界萃取过程**。SCF萃取过程是建立在该流体在临界点附近温度或压力的微小变化会引起流体的溶解能力有很大变化的基础上。例如**二氧化碳**(图9-30), 具有无毒、无臭、不燃和价廉等优点, 临界温度 31.04°C , 临界压力 7.38MPa , 只需改变压力, 就能在近乎常温的条件下分离萃取物和溶剂二氧化碳。而传统的液液萃取过程, 通常要用蒸馏等方法把溶剂和萃取物分离, 不仅耗能高, 还造成低挥发组分或热敏性物质的损失, 萃取物通常含有残留的有机溶剂, 影响产品质量。而采用SCF技术可克服这些弊端。

4) **超临界萃取流程**。根据溶剂再生方法不同, 超临界萃取流程可分四类:

- ① **等温变压法**;
- ② **等压变温法**;
- ③ **吸附吸收法**, 用吸附剂或吸收剂脱除溶剂中的溶质, 将溶剂再生。
- ④ **添加惰性气体等压法**, 在SCF中加入 N_2 、Ar等, 使溶质的溶解度发生变化而将溶剂再生。



(2)超临界流体萃取的优点 SCF在溶解能力、传递性能和溶剂回收等方面具有突出的优点：

①**溶解性好，渗透性强**。由于SCF具有与通常液体溶剂相近的密度，因而具有**与液体相近的溶解能力**。同时，它又**保持气体所具有的传递特性**，比液体溶剂渗透得快、深，能更快地达到平衡。

②**温度压力灵敏，易分离**。操作参量主要为压力和温度，比较容易控制。在接近临界点时，只要**温度和压力有微小的变化**，SCF的密度就会有显著的变化，即**溶解能力会有显著变化**，萃取后溶质与溶剂的分离容易。精确控制SCF的压力或温度，还能得到类似于精馏的效果，使溶质逐一分离。

③**适用于难分离体系**。SCF萃取集**精馏和液—液萃取**特点于一体，故有可能分离一些用常规方法难以分离的物系。

④**常温操作，收率高**。SCF，尤其是超临界二氧化碳，可在近乎常温的条件下操作，故特别适用于**热敏性、易氧化物质**的提取和分离。如提取天然香料、中草药有效成分等产物，几乎可全部保留热敏性物质，过程有效成分损失少，收率高。

(3)超临界流体萃取的不足

①**高压萃取，相平衡较复杂，物性数据缺乏**。②**高压装置与操作，投资费用高，安全要求高**。③SCF中溶质浓度相对较低，需用**大量溶剂循环**。④SCF萃取过程**固体物料**居多，**连续化生产较困难**。

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.5 萃取过程新进展

9.5.1 超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction)

✓ 9.5.2 反胶束萃取 (Reversed Micelles Extraction)

9.5.3 双水相萃取 (Aqueous Two-Phase Extraction, ATPE)

9.5.4 络合萃取 (Complexation Extraction)

9.5.2反胶束萃取—活性蛋白质的提取与回收

①**基因工程产品分离现状**。目前，国内外生物技术，尤其是基因工程产品的上游研究开发工作据报道已有重大进展，但以**生物工程产物**作为商品，获得预期的经济效益和社会效益的还为数极少，重要原因之一是基因表达后所得产物的**分离纯化**以获得高纯度产品的技术还存在许多问题。常规的分离技术往往有处理量小、流程长、易失活、收率低和成本高等缺点。

②**分离与活性矛盾**。基因工程及细胞工程的**蛋白质类大分子产品**的提取与回收，既要考虑使用**高选择性的分离和纯化法**，又要考虑不影响产品的**生物活性**，由于发酵反应产物浓度很低(如工业酶为0.1~100g/L)，而且同**菌体或细胞**及其**代谢产物**以及剩余**培养基**等混在一起，需要经过多步分离和纯化操作，使得生物技术下游工程十分复杂。

③**蛋白质萃取剂难选**。传统的液液萃取技术尽管已在**抗生素**工业中广泛使用，却不适用于大部分基因工程的主要产品——**蛋白质**的分离。这是因为难以选到一种具有**良好选择性的萃取剂**。**蛋白质**在发酵液和培养介质中绝大多数呈现为**离子态**，不溶于**非极性有机溶剂**。若使蛋白质与有机溶剂接触，还会引起**蛋白质变性**。为使蛋白质能从水相萃取进入另一液相，发挥液液萃取技术的优良分离性能和作用，需要找到一种**与水不互溶、而蛋白质能溶于其中并保持活性的液相**。近年来出现的**反胶束萃取技术**，用于萃取生物活性物质，就是采用满足上述要求。

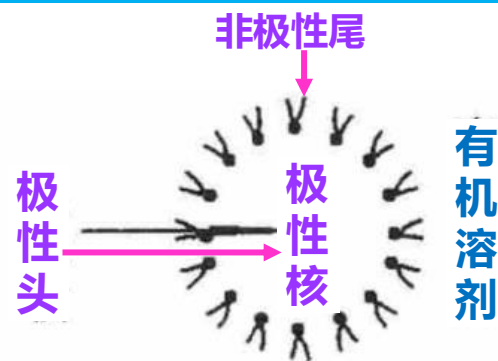
9.5.2反胶束萃取

④反胶束萃取原理。反胶束是表面活性剂在非极性有机溶剂中超过临界胶束浓度时，自发形成的热力学稳定和光学透明的纳米聚集体。表面活性剂是由亲水的极性头和疏水的非极性尾两部分组成的两性分子。在反胶束溶液中，组成反胶束的表面活性剂，它的非极性尾向外伸入非极性有机溶剂主体中，而极性头则向内排列形成一个极性核 (polarcore)，此极性核具有溶解大分子(如蛋白质)的能力。

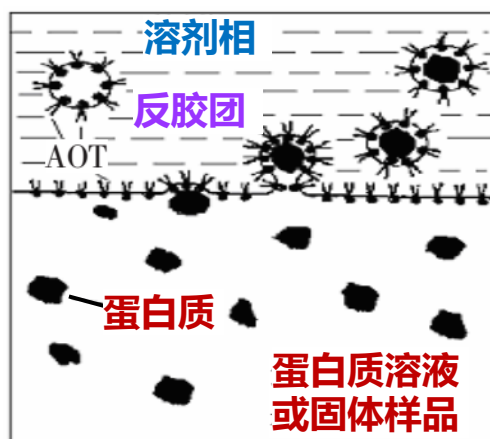
溶解了蛋白质的反胶束扩散进入有机相，从而实现了蛋白质的萃取，又由于蛋白质外表面有极性头的保护，使其避免与有机溶剂直接接触，蛋白质不会变性。



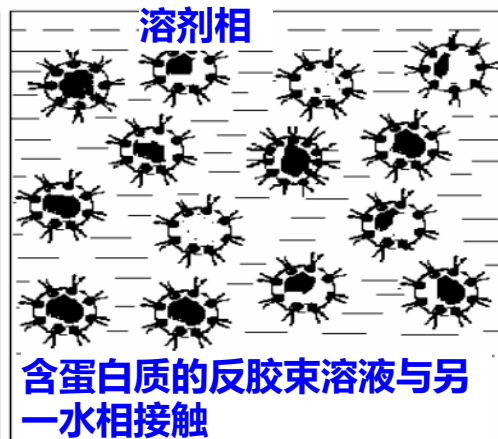
在水中的正常胶束



有机相中的反胶束



蛋白质在反胶束溶液中溶解



蛋白质从反胶束转移到水相分离

反胶束萃取过程示意图

9.5.2反胶束萃取

⑤反胶束溶液形成条件。当有机溶剂中表面活性剂浓度超过**临界胶束浓度**(CMC)时,才能形成反胶束溶液。这是体系的特性,与表面活性剂的化学结构、溶剂、温度和压力等因素有关。在非极性溶剂中,CMC值的变化范围是 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

表9-4 若干常见的反胶束系统

表面活性剂	溶 剂
AOT	四氯化碳, 异辛烷, 环己烷, 苯, 烷烃 ($\text{C}_8 \sim \text{C}_{10}$)
CTAB	己醇/异辛烷, 己醇/辛烷, 氯仿/辛烷
TOMAC	环己烷
Brij 60	辛烷
Triton X	己醇/环己烷
卵磷脂	苯, 庚烷
磷脂酰乙醇胺	苯, 庚烷

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.5 萃取过程新进展

9.5.1 超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction)

9.5.2 反胶束萃取 (Reversed Micelles Extraction)

✓ 9.5.3 双水相萃取 (Aqueous Two-Phase Extraction, ATPE)

9.5.4 络合萃取 (Complexation Extraction)

9.5.3 双水相萃取—蛋白质、酶的纯化

前面介绍的各种萃取方法，几乎都是利用溶质在水油两相的溶解度不同而达到分离目的。下面介绍的内容是利用两个**互不相溶的水溶液相**，组成双水相体系，进行萃取操作

9.5.3.1双水相萃取基本原理

①**双水相体系概念**。将两种不同的**水溶性聚合物**的**水溶液**混合时，当聚合物浓度达到一定值，体系会自然地分成**互不相溶的两相**。这一现象早在1896年就由贝杰林克(Beijerinck)观察到了。当明胶与琼脂或明胶与可溶性淀粉的水溶液混合时，就得到一种浑浊不透明的液体，它随之分成两个液相，这就是**双水相体系**。双水相体系的形成主要是由于**高聚物**之间的**不相容性**，即高聚物分子的空间阻碍作用，相互无法渗透，不能形成均一相，从而具有相分离倾向，在一定条件下即可分为二相。

②**两相性质差别小**。与一般的水-有机溶剂体系相比较，双水相体系中两相的性质差别(如密度和折射率等)较小。由于**折射率**的差别甚小，有时甚至都难于发现它们的相界面。两相间的**界面张力**也很小，仅为 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ N/m}$ (一般体系为 $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ N/m}$)。界面与试管壁形成的**接触角**几乎是直角。

9.5.3.1双水相萃取基本原理

③**双水相体系构成**。原则上，无论是天然的还是合成的亲水性聚合物，绝大多数在与另一种聚合物水溶液混合时都可分成两相，构成双水相体系。用于生物分离的**高聚物体系**有：聚乙二醇(PEG)/葡萄糖(Dextran)、聚丙二醇/聚乙二醇等体系。常见的**高聚合物/无机盐体系**为：PEG/硫酸盐或磷酸盐体系。

④**双水相萃取原理**。双水相体系萃取分离技术的原理是：生物物质在双水相体系中的**选择性分配**。当生物物质（如酶、核酸、病毒等）进入双水体系后，在上相和下相间进行选择分配，表现出一定的分配系数。在很大的浓度范围内，欲分离物质的**分配系数与浓度无关**，而与生物物质**本身的性质**及特定的**双水相体系性质**有关，不同的物质在特定的体系中有不同的分配系数。例如，在特定的双水相体系中，各种类型的**细胞粒子**、**噬菌体**等分配系数都大于100或小于0.01，**酶**、**蛋白质**等生物大分子的分配系数大致在0.1 ~ 10之间，而**小分子盐**的分配系数在1.0左右。由此可见，双水相体系对上述物质的分配具有很大的选择性。

9.5.3.2 双水相萃取特点

(1)萃取特点。双水相萃取是一项可以利用不复杂的设备,并在温和条件下进行简单的操作就可获得较高收率和纯度的生物产品的新型分离技术。与一些传统的分离方法相比,双水相分配技术有以下特点:

①**界面张力小。**系统的含水量多达75%~90%,两相界面张力极度低(10^{-6} ~ 10^{-4} N/m),有助于保持生物活性和强化相际间的质量传递,但也有系统易乳化的问题,值得注意。

②**分相时间短**(特别是聚合物/盐系统),自然分相时间一般只有5-15min。

③**连续操作。**双水相分配技术易于连续操作,若系统物性研究透彻,可运用化学工程中的萃取原理进行放大,但要加强萃取设备方面的研究。

④**收率较高。**目标产物的分配系数一般大于3,大多数情况下,目标产物有较高的收率

⑤**分离经济。**大量杂质能够与所有固体物质一起去掉,与其他常用固液分离方法相比,双水相分配技术可省去1~2个分离步骤,使整个分离过程更经济。

(2)工业应用。双水相萃取技术在生物,特别在**基因工程**产物的分离纯化中已显示出其优越性,所得产品纯度已能满足一般工业应用的需要,如再与超滤、层析等技术相结合,还可进一步提高产品的纯度。因此,该法在生化工程中有着良好的应用前景。

第9章 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)

9.5 萃取过程新进展

9.5.1 超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction)

9.5.2 反胶束萃取 (Reversed Micelles Extraction)

9.5.3 双水相萃取 (Aqueous Two-Phase Extraction, ATPE)

✓ 9.5.4 络合萃取 (Complexation Extraction)

9.5.4 络合萃取—极性有机稀溶液的分离

(1) 络合萃取定义—可逆络合反应萃取分离

(2) 络合萃取过程

①**第一步络合分离**。极性有机稀溶液与萃取剂(由**络合剂**、**稀释剂**和**助溶剂**组成)相接触, 络合剂与待分离溶质形成络合物, 使其转移到萃取溶剂相内实现分离。

②**第二步溶剂再生**。通过温度变化或 pH值变化等(摆动效应), 使反应朝逆方向进行, 使萃取溶剂再生并循环使用, 溶质得以回收。

(3) 络合萃取的高效性和高选择性

①**络合萃取具有高效性**。过程推动力是分离物质与络合剂间的化学键能, 分配系数大, 回收率高

②**络合萃取具有高选择性**。化学反应是在络合剂的特殊官能团和被分离物质的官能团之间发生

③**络合萃取实现反萃取和溶剂再生过程简单**。通过温度或 pH值变化, 就可完成溶剂再生

④**络合萃取二次污染小, 操作成本低**。络合萃取溶剂在水中的溶解度较小, 流失小, 二次污染小

(4) 络合萃取适用范围

①**待分离物质带有Lewis酸或Lewis碱官能团的极性有机物**。如有机羧酸、磺酸和胺类, 酚类, 醇类等

②**分离体系是稀溶液, 溶质浓度小于5%(wt)**。③**分离物质亲水性强, 在水中的活度系数小, 亲油性差**

④**待分离物挥发性低(沸点高), 其溶液不能通过蒸汽提馏加以分离**。如乙酸、二元酸、二元醇、乙二醇醚、多羟基苯等。

9.5.4 络合萃取—极性有机稀溶液的分离

①络合萃取剂应具有特殊官能团。中性含磷类萃取剂(磷酸三丁酯TBP)、叔胺类萃取剂(三正辛胺、三癸胺等)分离含Lewis酸官能团的有机物;酸性含磷类萃取剂[二(2-乙基己基)磷酸HDEHP]分离含Lewis碱官能团的有机物。

②络合萃取剂应有良好的选择性。③络合萃取过程应无副反应。④络合反应速度快。

(5)络合剂的特性

(6)助溶剂和稀释剂的选择

①常用助溶剂: 辛醇、甲基异丁基酮、乙酸丁酯、二异丙醚、氯仿等

②常用稀释剂: 脂肪烃类(正己烷、煤油)、芳烃类(苯、甲苯、二甲苯)等

(7)典型案例

