

## Лекция 13 «Экстрагирование. Физические основы процесса экстракции. Диаграмма экстракции»

**Цель:** Охарактеризуйте процесс экстракции. Сформулируйте физические основы процесса экстракции. Опишите диаграмму экстракции. Проанализируйте процессы смешения на треугольной диаграмме. Объясните правило рычага. Охарактеризуйте материальный баланс экстракции.

**Краткий конспект лекции:** Экстракцией называют процесс извлечения одного или нескольких компонентов из смеси веществ путём обработки её жидким растворителем, обладающим способностью избирательно растворять только извлекаемые компоненты.

В химической промышленности наиболее распространена экстракция в системах жидкость-жидкость. Жидкостная экстракция предусматривает две технологические операции:

- контактирование исходной смеси с растворителем, в ходе которого осуществляется собственно массообменный процесс, т.е. переход компонента через границу раздела из одной фазы в другую;
- отделение полученного раствора от оставшейся жидкой смеси.

Таким образом, жидкостная экстракция предполагает неполную взаимную растворимость исходной смеси и растворителя – в противном случае вторая операция неосуществима. Операция контактирования фаз обычно проводится путём распределения (дробления) одной фазы в виде капель в объёме другой.

Разделение жидких смесей экстрагированием ведётся при низких температурах, что даёт возможность разделить смесь, состоящую из термически нестойких компонентов. Экстрагированием можно разделить азеотропные смеси, а также смеси, состоящие из близки кипящих компонентов.

*Экстрактом* называется экстрагент, содержащий извлечённый компонент и часть исходного растворителя. Исходная смесь, обеднённая извлекаемым компонентом и содержащая некоторое количество экстрагента, называется рафинатом.

*Экстрагент* должен обладать селективностью, лёгкой регенерируемостью, отличаться от исходного раствора по плотности и вязкости, обеспечивающих процесс расслоения фаз. Кроме того, экстрагент должен по возможности быть малолетучим, нетоксичным, доступным и с низкой стоимостью.

Экстрагирование включает следующие основные операции:

- 1) смешение исходной смеси веществ и экстрагента с целью более тесного контакта между ними;
- 2) механическое разделение двух несмешивающихся фаз на так называемые экстракт и рафинат;
- 3) удаление и регенерацию экстрагента из экстракта и рафината.

Разделение образовавшихся фаз может происходить вследствие разности плотностей, либо под действием поля центробежных сил. Регенерация экстрагента из рафината и экстракта может производиться дистилляцией, ректификацией, выпариванием и другими методами.

Промышленные методы экстрагирования могут осуществляться в аппаратуре периодического и непрерывного действия. В первых исходная смесь и растворитель

загружаются периодически, и в процессе экстракции непрерывно может выделяться только один компонент исходной смеси. В установках непрерывного действия загрузка исходной смеси и растворителя осуществляется непрерывно, и непрерывно выделяются оба компонента разделяемой исходной смеси.

В настоящее время жидкостная экстракция применяется в химической технологии, гидрометаллургии, аналитической химии для извлечения, разделения, концентрирования и очистки веществ. Экстракционные процессы используются в производстве органических продуктов, антибиотиков, пищевых продуктов, редкоземельных элементов, ряда редких, цветных и благородных металлов, в технологии ядерного горючего, при очистке сточных вод [1-3].

### ***Физические основы процесса экстракции***

Физическая сущность экстракции состоит в переходе извлекаемого компонента из одной фазы в другую – фазу экстрагента – при взаимном соприкосновении исходной смеси и экстрагента, вследствие стремления системы к состоянию равновесия.

В состоянии равновесия при определённой температуре концентрации растворённого вещества в экстракте и рафинате находятся между собой в функциональной зависимости

$$y = f(x) \quad (1)$$

Эта зависимость на диаграмме в системе координат  $x$ – $y$  может быть изображена в виде кривой, ход которой определяется экспериментально на основе простых измерений (рис. 1). Иногда равновесие может быть изображено на диаграмме  $x$ – $y$  в виде прямой или уравнением

$$y = k_p x, \quad (2)$$

где  $k_p$  – постоянная величина при данной температуре, называется коэффициентом распределения.

В этом случае система подчиняется закону равновесного распределения вещества между экстрактом и рафинатом.

Уравнение (2) справедливо при условии, если исходный растворитель и экстрагент взаимно совершенно нерастворимы, отсутствует ассоциация или диссоциация молекул экстрагируемого вещества и отсутствует химическое взаимодействие между фазами.

Процессы экстрагирования подчиняются общим законам массопередачи. Уравнение материального баланса для процесса экстракции в общем виде можно записать:

$$-Ldx = Gdy \quad (3)$$

Уравнение (3) интегрируется в пределах в зависимости от условий проведения экстрагирования.

Рассмотрим случай, когда жидкости взаимно нерастворимы. Растворитель применяется чистый, не бывший в употреблении, и, следовательно, начальное

содержание в нем растворенного вещества  $y_0 = 0$ . Обозначим через  $x_0$  – начальное содержание экстрагируемого компонента в исходной смеси, через  $x_1$  – конечное содержание экстрагируемого компонента в той же смеси, через  $y_1$  – конечное содержание экстрагируемого компонента в экстрагенте. Тогда при однократном контакте жидкостей (исходной смеси и экстрагента) уравнение материального баланса проинтегрируется в пределах от  $x_0$  до  $x_1$  и от  $0$  до  $y_1$ , т.е.

$$-L \int_{x_0}^{x_1} dx = G \int_0^{y_1} dy, \quad (4)$$

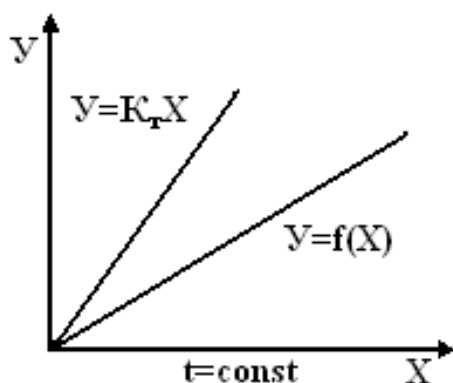
откуда

$$-L(x_1 - x_0) = Gy_1 \quad (5)$$

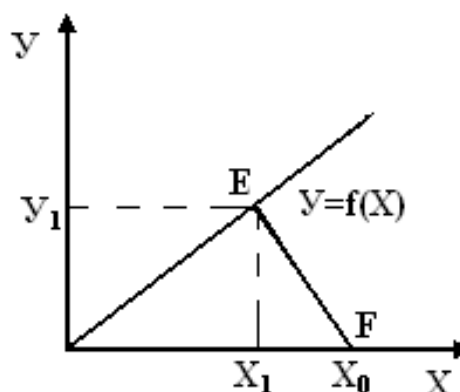
Из уравнения (5) рабочая линия на диаграмме в координатах  $x$ – $y$  будет представлять собой прямую с отрицательным тангенсом угла наклона (рис. 2):

$$y_1 = -\frac{L}{G}(x_1 - x_0) \quad (6)$$

На рис. 2 прямая рабочей линии  $FE$  пересекает кривую равновесия в точке  $E$ , определяя состав экстракта  $y_1$  и рафината  $x_1$ .



**Рис. 1.** Экстракционное равновесие при полной взаимной нерастворимости раствора и экстрагента



**Рис. 2.** Положение рабочей линии при однократном контакте

Если справедлив закон распределения, то совместное решение уравнения равновесия (2) и уравнения (5) приводит к соотношению:

$$-L(x_1 - x_0) = Gkx_1 \quad (7)$$

или

$$Lx_0 = Lx_1 + kGx_1, \quad (8)$$

откуда

$$x_1 = \frac{Lx_0}{L+kG} \quad (9)$$

Уравнение (9) позволяет вычислить состав жидкости после экстрагирования [3].

### Тройные системы

При частичной взаимной растворимости фаз  $A$  и  $C$  каждая из фаз при экстракции будет представлять собой трехкомпонентный раствор, состав которого невозможно отложить на диаграмме с координатами  $x - y$ . Составы таких трехкомпонентных фаз удобно представить в треугольной системе координат – на так называемой треугольной диаграмме (рис. 3).

Вершины равностороннего треугольника  $A$ ,  $B$  и  $C$  обозначают чистые компоненты: растворитель исходного раствора –  $A$ , экстрагент  $C$  и распределяемое вещество  $B$ . Каждая точка на сторонах  $AB$ ,  $BC$  и  $CA$  соответствуют составу двухкомпонентных растворов (рис. 3).

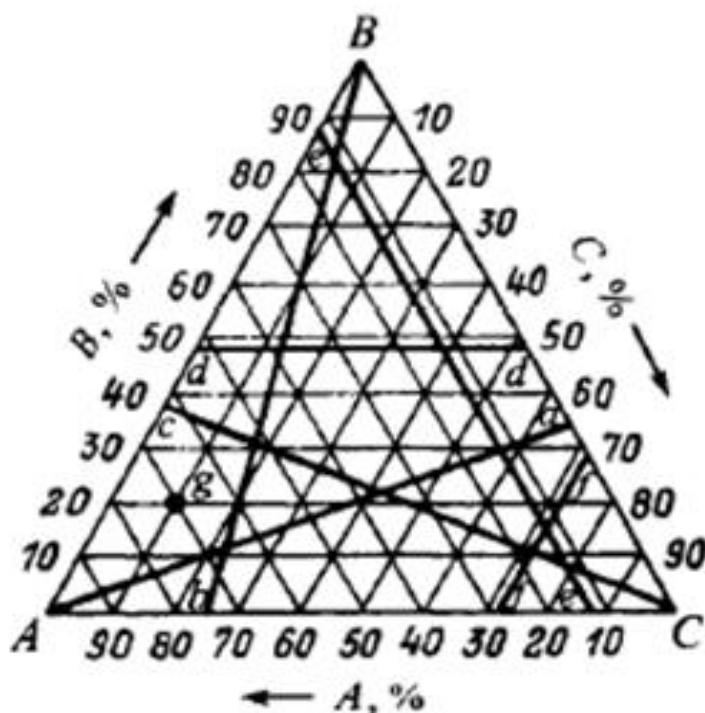


Рис. 3. Треугольная диаграмма равновесия трехкомпонентной смеси

Каждая точка на площади внутри диаграммы соответствует составу трехкомпонентного раствора (или тройной смеси). Для отсчета содержания каждого компонента в растворе на сторонах диаграммы нанесены шкалы, причем длина каждой стороны принята за 100 % (весовых, объемных или мольных) или за единицу. Состав раствора или смеси определяется длиной отрезков, проведенных параллельно каждой из сторон треугольника до пересечения с двумя другими.

Например, точка  $g$  характеризует тройную смесь, состоящую из 70 % растворителя  $A$ , 10 % растворителя  $C$  и 20 % распределяемого вещества  $B$ . Длины перпендикуляров, опущенных из точки  $g$  на стороны равностороннего треугольника, пропорциональны содержанию соответствующих компонентов в смеси.

Лучи  $Aa$ ,  $Bb$ ,  $Cc$ , проведенные из вершин треугольника (см. рис. 3.24), являются геометрическим местом фигуративных точек смесей с постоянным отношением содержания двух других компонентов  $x_B/x_C$ ,  $x_A/x_C$ ,  $x_A/x_B$  соответственно.

Линии  $dd$ ,  $ee$ ,  $ff$ , параллельные сторонам треугольника  $AC$ ,  $BC$ ,  $AB$ , являются геометрическим местом фигуративных точек смесей с постоянным содержанием компонентов  $B$ ,  $A$ ,  $C$  соответственно.

### Процессы смешения на треугольной диаграмме. Правило рычага

При смешении двух растворов, составы которых характеризуются на диаграмме любыми точками  $a$  и  $b$ , общий состав смеси выражается точкой  $c$ , лежащей на прямой  $ab$ , соединяющие эти точки (рис. 4).

Положение точки  $c$  на прямой находят по правилу рычага, если известны количества взятых растворов.

Отрезки  $ac$  и  $bc$  обратно пропорциональны массам взятых растворов (рис. 4):

$$G_a + G_b = G_c \quad (10)$$

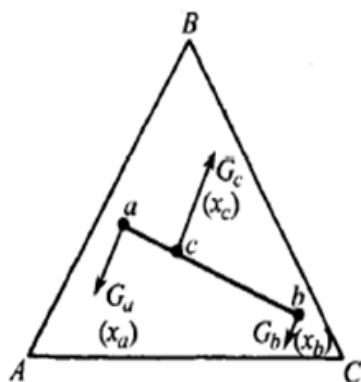


Рис. 4. Правила рычага в соотношениях материального баланса при экстракции

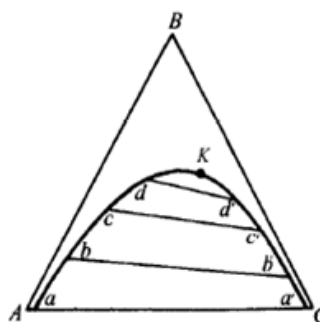


Рис. 5. Диаграмма изотермического равновесия систем жидкость-жидкость

Тогда

$$G_a ac = G_b bc; G_a/bc = G_b/ac \quad (11)$$

$$\begin{aligned} G_c ac &= G_b ab; \\ G_c bc &= G_a ab; G_c/ab = G_b/ac = G_a/bc, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $G_a$ ,  $G_b$ ,  $G_c$  – масса компонентов смеси  $a$ ,  $b$  и  $c$ , кг;  $x_a$ ,  $x_b$ ,  $x_c$  – массовые доли любого компонента ( $A$ ,  $B$  и  $C$ ) в смеси  $a$ ,  $b$  и  $c$ , %.

На рис. 5: линия  $abcdKd'c'b'a'$  – пограничная (бинодальная) кривая. Поле внутри этой кривой – область смесей, расслаивающихся на две сосуществующие фазы, состав которых выражается точками на кривой. Поле вне пограничной кривой – область нераслаивающихся (гомогенных) растворов. Точка  $K$  – критическая точка.

### Материальный баланс экстракции

Материальный баланс экстракции выражается общим для массообменных процессов уравнением (3). В случае частичной взаимной растворимости фаз  $A$  и  $C$  их

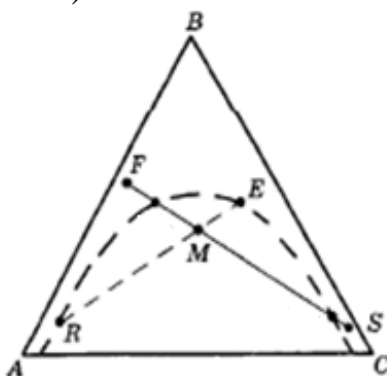
величины уже не будут постоянными по высоте аппарата, а следовательно, и отношение  $A/C$  будет переменной величиной. При частичной взаимной растворимости фаз рабочая линия экстракции в системе координат  $x - y$  не будет прямой линией.

Уравнение материального баланса по общим потокам в этом случае будет иметь вид

$$F + S = R + E, \quad (13)$$

где  $F, R$  – соответственно количества исходного раствора и полученного рафината, кг/с;  $S, E$  – соответственно количества экстрагента и полученного экстракта, кг/с.

Если переписать уравнение (13) в виде  $F + S = M = R + E$ , то уравнение материального баланса может быть представлено графически на треугольной диаграмме (рис. 6) как процесс смешения исходных потоков  $F + S$  (с образованием тройной смеси, изображаемой точкой  $M$ , и последующим разделением этой тройной смеси  $M$  на конечные потоки  $R + E$ ).



**Рис. 6.** К составлению материального баланса процесса экстракции

Из диаграммы по правилу рычага

$$\frac{S}{F} = \frac{FM}{SM} \quad (14)$$

можно найти количество необходимого для процесса экстрагента

$$S = F \frac{FM}{SM} \quad (15)$$

или соотношение между количествами полученных потоков рафината и экстракта

$$\frac{R}{E} = \frac{EM}{RM} \quad (16)$$

а также состав любого из потоков, если заданы составы и количества трех остальных потоков [1-3].

### Вопросы для самоконтроля:

1. Раскройте смысл процесса жидкостной экстракции. Покажите схему процесса, область применения.

2. Как по треугольной фазовой диаграмме определяется равновесный состав и фазовое состояние трехкомпонентной жидкой смеси?
3. Перечислите основные требования к экстрагенту.
4. В чем заключается физический смысл правила рычага для процессов периодической экстракции?
5. Сформулируйте закон распределения и объясните изотермы экстракции.
6. Объясните треугольные диаграммы и построение равновесных (бинодальных) кривых.
7. Каковы этапы процесса экстракции?
8. Объясните физическое содержание уравнений материального баланса для стадии смешивания-отстойной непрерывной экстракции.
9. Какие процессы используются для регенерации экстрагента?
10. Какие устройства используются в химической технологии для экстракции?

### **Литература**

1. Лекции по курсу «Основные процессы и аппараты химической технологии»: учебно-методическое пособие / составители: Ж.Т. Ешова, Д.Н. Акбаева. – Алматы: Қазақ университеті, 2017. – 392 с. – 40 экз.
2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 752 с.
3. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчёта процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи). – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2009. – 544 с.