

НОУ И СОУ И ДИ ОБЩА УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

Экстракцией называется процесс избирательного извлечения компонентов жидкой (или твердой) фазы при ее обработке растворителем, который хорошо растворяет извлекаемые компоненты и ограниченно или практически не растворяет другие компоненты исходного сырья. Поэтому применяемые при экстракции растворители называют *избирательными*, или *селективными*.

В нефтепереработке процесс экстракции применяется при очистке смазочных масел, дизельных топлив, деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков, извлечении ароматических углеводородов из бензинов пиролиза, продуктов риформинга или легких газойлей коксования, извлечении высококипящих или нелетучих компонентов из сточных вод и т.п.

В промышленных условиях для разделения различных жидких нефтепродуктов путем экстракции используют такие растворители, как фенол, фурфурол, *N*-метил-2-пирролидон, диэтиленгликоль, вода, жидкий пропан, бензол, диметилсульфоксид, производные морфолина и пр. При экстракции озокерита и церезина из горных пород в качестве растворителя применяют бензин.

В последнее время из-за высокой токсичности фенола и фурфурола наметилась тенденция замены этих растворителей на *N*-метил-2-пирролидон.

При смешении растворителя с исходным сырьем происходит перераспределение его компонентов между растворителем и остальной частью смеси. Чтобы извлечь нужные компоненты, необходимо получить гетерогенную систему, состоящую из двух жидких фаз, между которыми и распределяются извлекаемые компоненты. Раствор, состоящий из растворителя и извлеченных компонентов, называется *экстрактным*, а раствор, включающий неизвлеченные компоненты и растворитель, называется *ра-*

финатным. Поскольку экстрактный и рафинатный растворы образуют расслаивающуюся систему, то их можно разделить путем отстаивания под действием гравитации или центробежных сил.

Извлекаемый компонент или смесь нескольких компонентов распределяется между экстрактным и рафинатным растворами в соответствии с законом фазового равновесия:

$$K = x_1 / x_2,$$

где x_1 и x_2 — концентрации извлекаемого компонента в образующихся фазах; K — *коэффициент распределения*, зависящий от природы системы, состава и температуры; значение его определяется экспериментально и для данной системы он является величиной постоянной.

Обычно с повышением температуры растворимость в обеих фазах возрастает, а при достижении определенной температуры образуется однородный раствор ($K \rightarrow 1$). В этом случае не может быть осуществлен процесс экстракции, так как нельзя разделить экстрактный и рафинатный растворы путем отстаивания. Поэтому для проведения экстракции температура процесса должна быть ниже температуры образования однородного раствора.

При выборе растворителя учитывают его избирательность и растворяющую способность, которые для каждого растворителя не являются постоянными и зависят как от технологических условий процесса, так и от химического состава сырья. Чем больше избирательность растворителя, тем более четко разделяются компоненты при контакте с ним, большей избирательности соответствует больший коэффициент распределения K . Чем выше растворяющая способность растворителя, тем большую массу извлекаемых компонентов можно растворить в нем и тем, следовательно, меньше потребуется расход растворителя.

Избирательность и растворяющая способность растворителя адиабатны, как правило, рост одного показателя ведет к снижению другого. При повышении температуры избирательность растворителя уменьшается, а его растворяющая способность возрастает и наоборот.

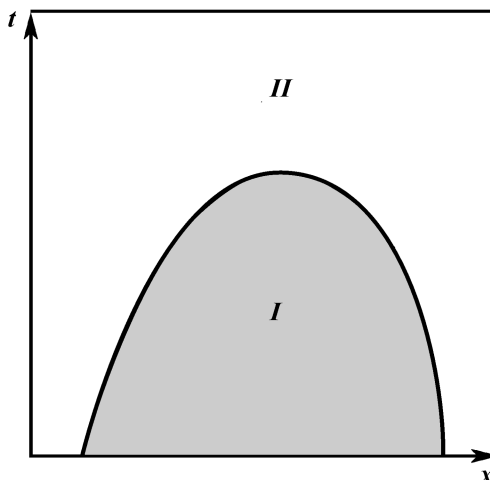
Поскольку процесс разделения с помощью экстракции происходит только при условии, что смесь растворителя и разделяемого вещества образует гетерогенную систему, необходимо выбирать такую температуру процесса, которая обеспечивает достаточно высокую избирательность и растворяющую способность растворителя.

На процесс экстракции оказывает влияние соотношение растворителя и исходного сырья. В случае небольшого количества растворителя он при соответствующей температуре полностью растворяется в исходной смеси, образуя гомогенный раствор. При большом количестве растворителя исходная смесь полностью растворяется в растворителе, образуя также одну фазу. Каждой величине отношения растворитель — исходное сырье соответствует определенное значение температуры, при которой и выше которой данная смесь образует однофазную систему.

На рис. IX-1 приведена типичная кривая растворимости, связывающая температуру растворения и состав смеси растворителя с исходным сырьем. Ниже кривой растворимости находится область расслаивающихся растворов, выше — область гомогенных растворов.

Повышение температуры растворения, понижение растворяющей способности растворителя и повышение его селективности достигаются добав-

Рис. IX-1. Типичная кривая растворимости жидких смесей:
 I — гетерогенная область; II — однородная область; t — температура среды; x — концентрация растворителя в смеси



лением в систему компонента, который хорошо растворяется в растворителе и значительно хуже — в исходной разделяемой смеси. Такой метод применяется, например, при очистке масел фенолом с использованием воды в качестве дополнительного компонента, понижающего взаимную растворимость масла и фенола.

Для повышения взаимной растворимости растворителя и исходной смеси, понижения температуры растворения и избирательности растворителя в систему добавляют компонент, хорошо растворяющийся как в растворителе, так и в исходной смеси. Например, такую роль играет бензол при очистке масел жидким сернистым ангидридом.

Для эффективного протекания процесса экстракции необходимо обеспечить интенсивное контактирование растворителя с разделяемой смесью и быстрое разделение экстрактного и рафинатного растворов, что определяется соответствующим аппаратным оформлением процесса.

Скорость расслаивания образовавшихся экстрактного и рафинатного растворов в основном определяется разностью плотностей фаз, степенью дисперсности капель и вязкостью сплошной среды. В конечном счете эти характеристики зависят от природы растворителя и разделяемого сырья, расхода растворителя и температуры процесса экстракции.

В любом процессе экстракции можно выделить три составляющие: растворитель; извлекаемый компонент, который в общем случае может представлять собой смесь нескольких компонентов; и неизвлекаемый компонент, в общем случае также являющийся смесью нескольких компонентов. Каждая из указанных составляющих процесса описывается определенными физико-химическими характеристиками. В этой связи для расчета процесса экстракции широко используют треугольные диаграммы.

ТРЕУГОЛЬНЫЕ ДИАГРАММЫ

Треугольная диаграмма (рис. IX-2) представляет собой равносторонний треугольник, вершины которого характеризуют какое-либо аддитивное свойство чистых или обобщенных компонентов (концентрация, вязкость, индекс вязкости и т.п.), а каждая точка внутри треугольника отвечает трехкомпонентной системе.

Пусть система состоит из трех компонентов A , B и L , представленных

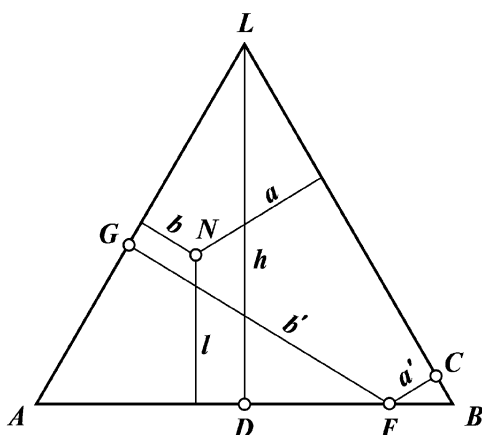


Рис. IX-2. Треугольная диаграмма

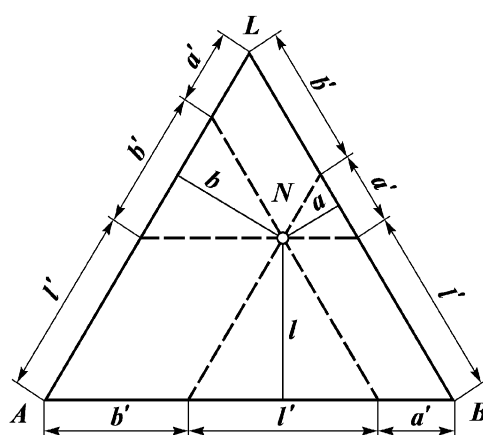


Рис. IX-3. Треугольная диаграмма для отсчета концентраций вторым способом

вершинами равностороннего треугольника ABL , а точка N внутри треугольника характеризует смесь указанных компонентов.

Поскольку при экстракции давление практически не влияет на объем жидкой фазы, а правило аддитивности объемов обычно достаточно хорошо выполняется при смешении, потоки могут быть выражены как в массовых, так и в объемных единицах. Тогда, если через g_A , g_B и g_L обозначим соответственно массовые потоки компонентов A , B и L , то концентрации соответствующих компонентов будут равны:

$$x_A = \frac{g_A}{g_A + g_B + g_L}, x_B = \frac{g_B}{g_A + g_B + g_L}, x_L = \frac{g_L}{g_A + g_B + g_L}$$

и

$$x_A + x_B + x_L = 1.$$

В равностороннем треугольнике сумма длин перпендикуляров, опущенных из произвольной точки N , лежащей внутри треугольника, на его стороны, равна высоте треугольника. Поэтому можно записать, что

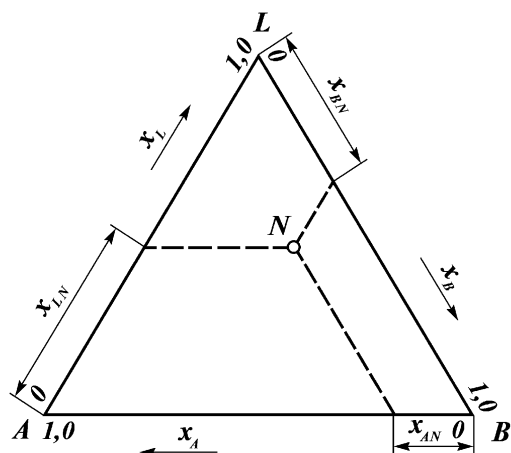
$$a + b + l = h.$$

Если принять высоту треугольника h за единицу или за 100 единиц, то длины отрезков a , b и l будут выражать состав смеси в долях единицы или в процентах. Это свойство позволяет использовать равносторонний треугольник для характеристики состава трехкомпонентной смеси.

Любая точка N , расположенная внутри треугольника, отвечает смеси, состоящей из компонентов A , B и L , концентрации которых пропорциональны длинам отрезков соответственно a , b и l .

Бинарная смесь исходных компонентов характеризуется точкой, находящейся на соответствующей стороне треугольника. Например, точка F представляет собой смесь компонентов A и B , компонент L в ней отсутствует (длина перпендикуляра, опущенного из точки F на сторону AB , равна нулю).

Рис. IX-4. Треугольная диаграмма, стороны которой используются для отсчета концентраций соответствующего компонента трехкомпонентной смеси



Концентрация компонента A в бинарной смеси характеризуется длиной перпендикуляра a' , а компонента B — длиной перпендикуляра b' . Так как треугольники BCF и AGF подобны, то $a' \propto BF$ и $b' \propto AF$, т.е. концентрация компонента A в бинарной смеси компонентов A и B пропорциональна длине отрезка BF , а концентрация компонента B пропорциональна длине отрезка AF .

На стороне AL находятся бинарные смеси компонентов A и L , а на стороне BL — бинарные смеси компонентов B и L .

Если из каждой вершины треугольника A , B и L опустить перпендикуляр на противоположную сторону, то длины их будут равны высоте треугольника $h = 1$, т.е. вершины треугольника отвечают концентрациям соответствующих чистых (обобщенных) компонентов.

Для представления точек на треугольной диаграмме применяется также более простой способ отсчета концентраций (рис. IX-3). Проведем из точки N , характеризующей трехкомпонентную систему, прямые, параллельные сторонам равностороннего треугольника. Тогда на каждой стороне получим по три отрезка, длины которых пропорциональны длинам соответствующих перпендикуляров a , b и l , определяющих концентрации соответствующих компонентов в смеси, что вытекает из подобия треугольников: $a \propto a'$, $b \propto b'$, $l \propto l'$. Приняв сторону треугольника за единицу, убедимся, что соответствующие отрезки на сторонах треугольника равны концентрациям компонентов смеси: $a' = x_{AN}$, $b' = x_{BN}$ и $l' = x_{LN}$. Если система двухкомпонентная, то на каждой стороне получим два отрезка, так как параллельные сторонам треугольника линии будут исходить из точки, характеризующей бинарную систему и находящейся на соответствующей стороне треугольника.

Состав трехкомпонентной системы, определяемый точкой N на треугольной диаграмме, будет, естественно, одинаковым независимо от способа отсчета концентраций.

Чтобы упростить пользование треугольной диаграммой, можно на каждой стороне откладывать концентрацию только одного компонента, обходя треугольник по часовой стрелке (рис. IX-4).

и N_2 , а точка N делит прямую N_1N_2 на части, обратно пропорциональные массам (или объемам) исходных систем.

Уравнение (IX.3) соответствует известному из механики правилу рычага.

Аналогичным образом можно получить также следующие соотношения:

$$\frac{g_{N_1}}{g_N} = \frac{x_{AN} - x_{AN_2}}{x_{AN_1} - x_{AN_2}} = \frac{x_{BN} - x_{BN_2}}{x_{BN_1} - x_{BN_2}} = \frac{x_{LN} - x_{LN_2}}{x_{LN_1} - x_{LN_2}} = \frac{NN_2}{N_1N_2};$$

$$\frac{g_{N_2}}{g_N} = \frac{x_{AN_1} - x_{AN}}{x_{AN_1} - x_{AN_2}} = \frac{x_{BN_1} - x_{BN}}{x_{BN_1} - x_{BN_2}} = \frac{x_{LN_1} - x_{LN}}{x_{LN_1} - x_{LN_2}} = \frac{N_1N}{N_1N_2}.$$

Используя приведенные соотношения, можно по любым двум исходным точкам найти третью.

Второе свойство. Если при попарном смешении нескольких систем получается одна и та же система, характеризуемая точкой N , то на треугольной диаграмме прямые, соединяющие точки попарно смешиваемых систем, пересекутся в точке N .

Так, если попарно смешать системы N_1 и N_2 , N_3 и N_4 , которые образуют систему N , то прямые N_1N_2 и N_3N_4 пересекутся в точке N (рис. IX-6). При этом справедливо следующее соотношение:

$$g_{N_1} + g_{N_2} = g_{N_3} + g_{N_4} = g_N.$$

Третье свойство. Если разность количеств любых двух систем есть величина постоянная, то на треугольной диаграмме прямые, проходящие через соответствующие пары точек, характеризующие исходные системы, пересекутся в одной точке M .

Пусть имеются системы R_1 , R_2 и R_3 , которые при удалении из систем S_1 , S_2 и S_3 образуют одну и ту же систему M (рис. IX-7).

Согласно первому свойству можно записать:

$$g_{R_1} + g_M = g_{S_1}, \quad g_{R_2} + g_M = g_{S_2}, \quad g_{R_3} + g_M = g_{S_3}.$$

Откуда

$$g_{S_1} - g_{R_1} = g_{S_2} - g_{R_2} = g_{S_3} - g_{R_3} = g_M.$$

При этом точки S_1 , S_2 и S_3 делят соответствующие прямые R_1M , R_2M и R_3M на части, обратно пропорциональные количествам соответствующих систем, т.е.

$$\frac{g_{R_1}}{g_M} = \frac{S_1M}{R_1S_1}; \quad \frac{g_{R_2}}{g_M} = \frac{S_2M}{R_2S_2}; \quad \frac{g_{R_3}}{g_M} = \frac{S_3M}{R_3S_3}.$$

Точка пересечения M может оказаться вне треугольной диаграммы (рис. IX-7, б), в этом случае изложенные выше соотношения остаются справедливыми, позволяя определить положения точек, характеризующих попарно вычитаемые (смешиваемые) системы. Однако в этом случае составы, отвечающие точке M , будут условными.

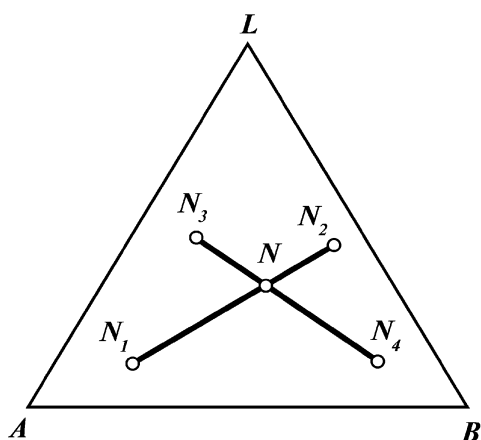
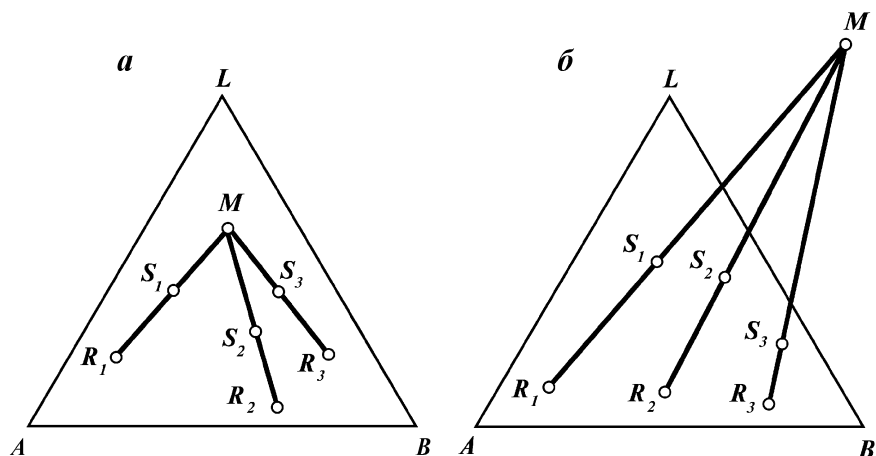


Рис. IX-6. Графическая интерпретация второго свойства треугольной диаграммы

Рис. IX-7. Графическая интерпретация третьего свойства треугольной диаграммы: а — точка M лежит внутри треугольной диаграммы; б — то же, вне нее



Четвертое свойство. Любая точка, лежащая на линии LF , характеризуется постоянством соотношений компонентов A и B (рис. IX-8). Другими словами, все растворы исходной смеси F , состоящей из компонентов A и B , и компонента L , определяются точками, лежащими на прямой LF .

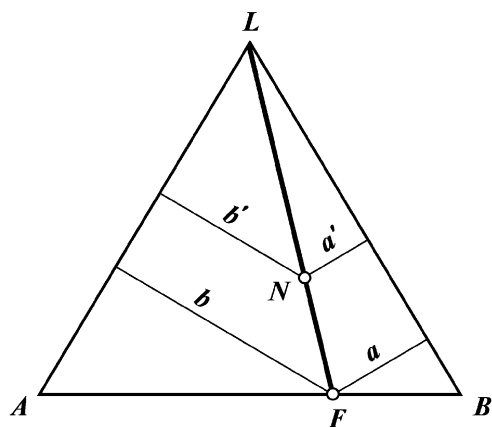
Нетрудно убедиться, что из подобия соответствующих треугольников следует, что

$$\frac{a}{a'} = \frac{b}{b'}.$$

Поэтому перемещение из точки F в точку N можно рассматривать как добавление к раствору F компонента L в соответствующих количествах. В соответствии с первым свойством все такие растворы будут находиться на прямой LF , при этом соотношение между концентрациями компонентов A и B будет оставаться неизменным и равным соотношению этих компонентов в исходном растворе F .

Перемещение точки N в точку L будет отвечать бесконечному разбавлению исходной системы третьим компонентом L , т.е. $x_{LL} = 1$, а $x_{AL} = x_{BL} = 0$.

Рис. IX-8. Графическая интерпретация четвертого свойства треугольной диаграммы



Перемещение точки N по линии LF вниз соответствует постепенному удалению компонента L из раствора. При совмещении точки N с точкой F третий компонент L полностью удаляется из раствора, а смесь будет состоять только из компонентов A и B ($x_{LF} = 0$).

Изложенные свойства треугольной диаграммы позволяют достаточно просто выполнять расчет процесса экстракции.

ЕДЕААВ ДААІ І ААСЕВ ОАС І А ОДАОАІ ЕУІ І Е АЕААДАІ І А

Для расчета процесса экстракции с применением треугольной диаграммы необходимо располагать кривой равновесия фаз, определяющей составы фаз, образующихся при расслаивании системы.

На треугольной диаграмме рассмотрим систему, состоящую из компонентов A , B и L , причем компоненты A и B , B и L неограниченно растворимы друг в друге, а компоненты A и L обладают ограниченной растворимостью, т.е. при наличии в системе определенных количеств компонентов A и L может образоваться двухфазная жидкая система (рис. IX-9).

Составы фаз, получаемые при смешении компонентов A и L , располагаются на стороне AL треугольника. При этом между точками R_1 и S_1 расположены расслаивающиеся системы, составы которых отвечают точкам R_1 и S_1 .

Если к этим растворам, составы которых изображаются точками R_1 и S_1 , добавить третий компонент B , то составы расслаивающихся трехкомпонентных растворов будут соответствовать точкам R_2 и S_2 . При дальнейшем добавлении компонента B получим расслаивающиеся трехкомпонентные системы, характеризующиеся точками R_3 и S_3 , R_4 и S_4 и т. д. Поскольку компонент B хорошо растворяется в компонентах A и L , его добавление в систему улучшает взаимную растворимость компонентов A и L . Поэтому точки R_i и S_i сопряженных (равновесных) растворов постепенно сближаются по мере увеличения концентрации компонента B в растворе.

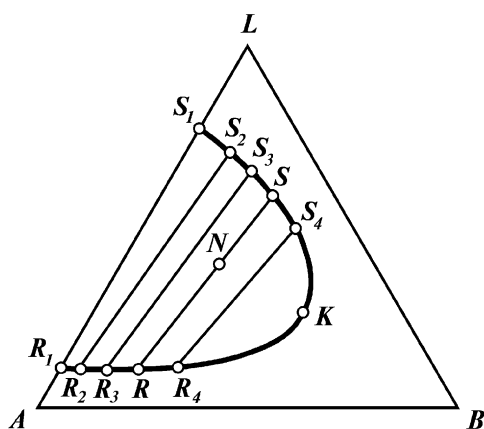


Рис. IX-9. Бинодальная (равновесная) кривая и коноды на треугольной диаграмме

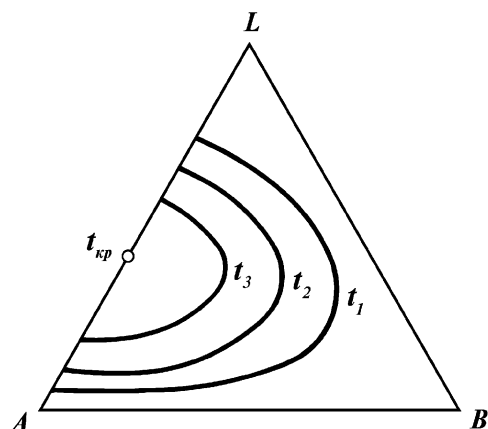


Рис. IX-10. Бинодальные кривые, отвечающие различным температурам на треугольной диаграмме

При значительном разбавлении раствора компонентом B взаимная растворимость компонентов настолько возрастает, что образуется гомогенный раствор, характеризуемый точкой K . Эту точку называют *критической*. При дальнейшем увеличении концентрации компонента B в растворе он будет оставаться гомогенным.

Если через точки $R_1, R_2, R_3, R_4, K, S_4, S_3, S_2, S_1$ провести плавную кривую, то получим *бинодальную равновесную кривую*. Прямые, соединяющие точки R_1 и S_1, R_2 и S_2, R_3 и S_3 и т. д., отвечающие составам равновесных фаз на бинодальной кривой, называются *конодами*. Коноды не параллельны одна другой, так как компонент B неравномерно распределяется между расслаивающимися растворами.

Любая точка, например N , лежащая внутри контура, ограниченного бинодальной кривой, отвечает двухфазной системе, тогда как любая точка, находящаяся вне этого контура, характеризует однофазную систему (гомогенный жидкий раствор).

Если взять смесь трех компонентов, определяемую точкой N , то такая система образует два расслаивающихся раствора (две равновесные жидкие фазы), составы которых после расслаивания характеризуются точками R и S , находящимися на пересечении коноды, проходящей через точку N , с нижней и верхней ветвями бинодальной кривой.

Нижняя ветвь бинодальной кривой соответствует небольшим концентрациям компонента L (растворителя), что характеризует рафинатные растворы R_i . Верхняя ветвь бинодальной кривой отвечает высоким концентрациям компонента L и характеризует экстрактные растворы S_i .

В соответствии с первым свойством треугольной диаграммы количества образовавшихся при расслаивании рафинатной и экстрактной фаз определяются соотношением

$$\frac{g_R}{g_S} = \frac{NS}{NR},$$

где g_R и g_S — соответственно количество рафинатного и экстрактного раствора.

Каждая бинодальная кривая отвечает определенной температуре и может быть построена на основании экспериментальных данных.

При изменении растворимости с изменением температуры бинодальная кривая будет менять свое положение. Поскольку в большинстве случаев взаимная растворимость компонентов повышается с увеличением температуры, область существования расслаивающихся систем сокращается. При некоторой температуре $t_{кр}$, называемой критической, компоненты, входящие в состав трехфазной системы, будут полностью растворяться друг в друге, образуя гомогенный жидкий раствор.

На рис. IX-10 приведены бинодальные кривые для нескольких температур при условии $t_1 < t_2 < t_3 < t_{кр}$.

В ряде случаев при построении бинодальных кривых для сложных смесей вместо состава фаз удобнее использовать другие более легко определяемые константы, подчиняющиеся свойству аддитивности: плотность, вязкостно-массовую константу (ВМК), содержание серы, индекс коксуетости и т.п.

В этом случае на стороне AB треугольной диаграммы откладывают значения соответствующей константы для различных смесей компонентов A и B . Поэтому в дальнейшем под x_A и x_B будем подразумевать как концентрации компонентов A и B в смеси, так и другие аддитивные характеристики.

І Ї І АІ ŮА І АОІ ÄŮ І ЊŮÀŅŲÄĖÁІ ÈВ ŸĖŅŲÄĖŲŲÈÈ

В зависимости от требований, предъявляемых к качествам получаемых рафинатного и экстрактного растворов, контактирование мас-сообменивающихся фаз при экстракции может быть осуществлено по нескольким схемам. Однако любой процесс экстракции содержит следующие стадии: 1) смешение растворителя с разделяемой смесью, обеспечивающее их контактирование; 2) разделение образовавшейся смеси на рафинатный и экстрактный растворы.

Поэтому одна ступень экстракции состоит из смесителя и отстойника, оформляемых в виде различных конструктивных модификаций.

В зависимости от числа ступеней экстракции и способа их соединения различают следующие разновидности процесса экстракции: однократную, многократную и противоточную.

При однократной экстракции (рис. IX-11) исходное сырье F в один прием обрабатывают заданным количеством растворителя L в смесителе C . Образовавшуюся в результате контакта смесь разделяют в отстойнике O на рафинатный R и экстрактный S растворы, которые отводят из аппарата.

При многократной экстракции (рис. IX-12) исходное сырье F и соответствующие рафинатные растворы R_i обрабатываются порцией свежего растворителя на каждой ступени экстракции, где имеются смеситель C и отстойник O . При этом рафинатный раствор направляется в следующую ступень экстракции, а экстрактные растворы S_1, S_2, S_3 , после каждой ступени экстракции выводятся из системы. При таком способе обработки исходная разделяемая смесь F поступает в первую ступень экстракции, а окончательный рафинатный раствор R_3 отбирается из последней ступени.

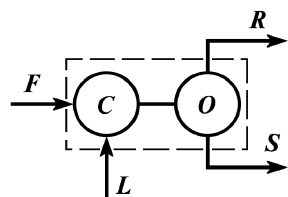
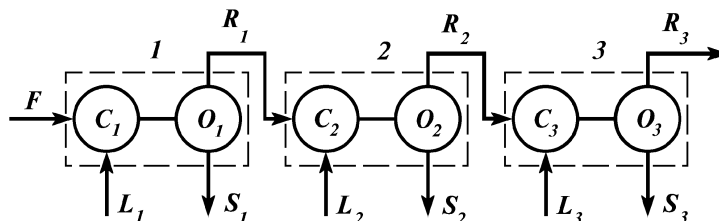


Рис. IX-11. Схема однократной экстракции

Рис. IX-12. Схема многократной экстракции:
1-3 — ступени экстракции



Очевидно, в этом случае можно получить лучшее качество рафинатного раствора по сравнению с однократной экстракцией, однако выход конечного рафинатного раствора (рафината) уменьшается.

Противоточная экстракция характеризуется многократным контактированием в противотоке рафинатных и экстрактивных растворов, целью которого является обеспечение заданного изменения их составов. Противоточное контактирование фаз может быть осуществлено либо в системе аппаратов типа "смеситель-отстойник" (рис. IX-13), либо в аппарате колонного типа с контактными устройствами различных конструкций (рис. IX-14).

Противоточная экстракция обеспечивает получение продуктов заданного качества при высоких их выходах.

Многоступенчатая противоточная экстракция с флегмой. В процессе экстракции без применения флегмы концентрация экстрактивного раствора на выходе из аппарата определяется условиями равновесия с исходным раствором, что ограничивает степень разделения. Чтобы увеличить степень разделения, создают возвратный поток экстракта в виде флегмы R_0 (см. рис. IX-13, б). В этом случае экстрактивный раствор S_1 , как обычно, направляется на регенерационную установку, где из него удаляют растворитель L_0 , который затем смешивают с исходным растворителем L . Поток экстракта Q_0 , уходящий из регенерационной установки, делится на две части: часть Q_k отводится в виде готового экстракта, а другая часть возвращается в аппарат в виде флегмы R_0 . Поток поступающей в аппарат флегмы удаляет из экстрактивного раствора часть растворителя и целевых компонентов, которые в конечном итоге переходят в рафинатный раствор. В результате увеличиваются степень разделения и выход рафинатного раствора. Вместе с тем увеличивается расход избирательного растворителя (экстрагента), что приводит к увеличению размеров и стоимости экстракционной установки. Поэтому выбор доли экстракта, возвращаемого в виде флегмы, должен производиться на основе технико-экономических расчетов. При этом надо иметь в виду тот факт, что при рециркуляции части экстракта поток флегмы должен быть таким, чтобы составы экстрактивных и рафинатных растворов соответствовали двухфазной области на треугольной диаграмме, т.е. возвращаемый поток экстракта не должен приводить к полной взаимной растворимости компонентов.

Применение флегмы на стороне выхода рафинатного раствора нецелесообразно.

Многоступенчатая противоточная экстракция двумя растворителями. Процесс экстракции с применением двух растворителей, имеющих ограниченную взаимную растворимость, позволяет повысить избирательность процесса, а также изменить некоторые свойства смеси, влияющие на процесс массопередачи: снизить межфазовое поверхностное натяжение, уменьшить вязкость, увеличить разность плотностей фаз и т.д. Это позволяет наиболее полно реализовать разделяющую способность растворителей по сравнению с другими методами экстракции в сопоставимых условиях. При этом один из растворителей является экстрагирующим и должен хорошо растворять извлекаемые компоненты (например, ароматические углеводороды), тогда как второй растворитель является "отмывочным" и должен хорошо растворять неизвлекаемые компоненты (например, парафино-нафтеновые углеводороды).

Принципиальная схема противоточной многоступенчатой экстракции с применением двух растворителей приведена на рис. IX-13, ..

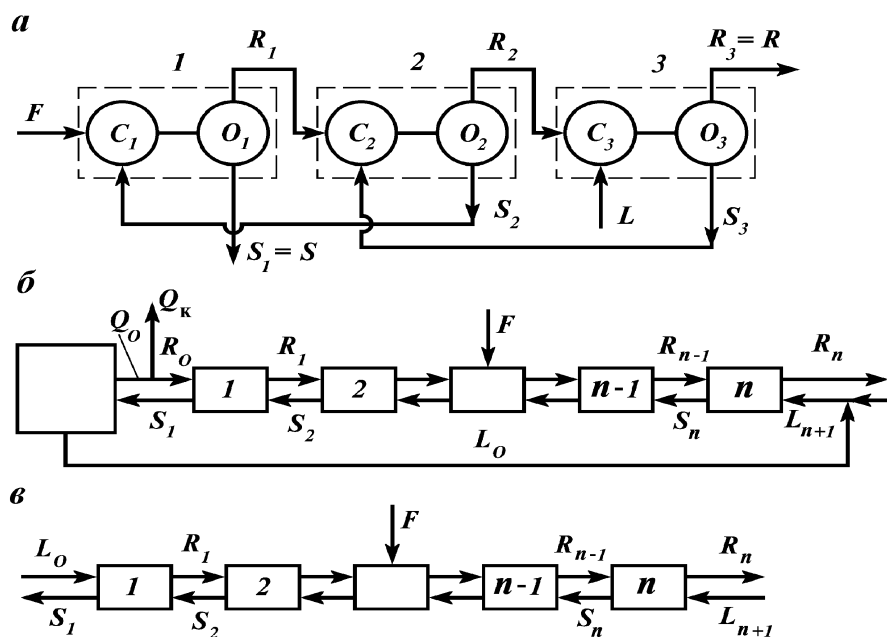


Рис. IX-13. Схема противоточной экстракции в аппаратах типа смеситель-отстойник:
 $1, 2 \dots n$ — ступени экстракции; a — противоточная экстракция с одним растворителем; b — многоступенчатая противоточная экстракция с флегмой; c — многоступенчатая противоточная экстракция с двумя растворителями

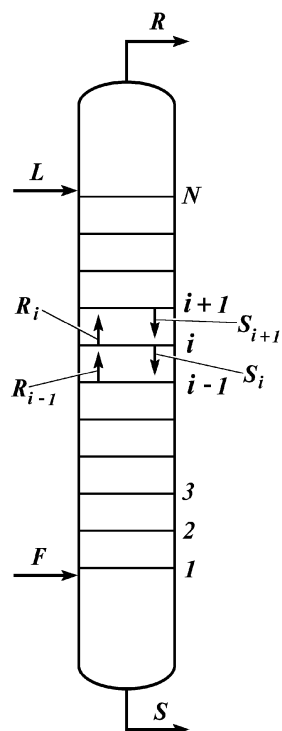


Рис. IX-14. Схема противоточной экстракции в аппаратах колонного типа

ΔΑΝ×ΛΘ Î ÄÍ Î ÊΔΛΟÍ Î É ΥΈΝΘΔΑΈÖÈÈ

Для расчета процесса однократной экстракции необходимо располагать бинодальной кривой с конодами и составом или иной характеристикой сырья, определяемой точкой F (рис. IX-15).

В результате расчета определяют удельный расход растворителя g_L/g_F , количество образовавшихся рафинатного и экстрактивного растворов g_R и g_S , содержание в них растворителя x_{LR} и x_{LS} , выходы рафината g_p и экстракта g_o .

Проведем однократную обработку сырья F растворителем L . На треугольной диаграмме смесь сырья и растворителя определяется точками, лежащими на прямой LF , которая характеризует постоянство соотношения компонентов A и B при разбавлении исходной системы растворителем L .

Количество растворителя должно быть выбрано таким образом, чтобы точка N , соответствующая тройной смеси компонентов A , B и L , была расположена внутри области, ограниченной бинодальной кривой и отвечающей расслаивающимся растворам.

Если растворителя добавлено небольшое количество и тройная смесь характеризуется точкой на отрезке прямой FN_1 , то такая смесь, как было показано выше, образует однофазную систему. Растворитель в этом случае полностью растворен в исходном сырье и экстракция при данной температуре невозможна. Таким образом, точка N_1 на нижней ветви бинодальной кривой определяет минимальный расход растворителя при однократной экстракции.

Если растворитель будет взят в слишком большом количестве, то характеризующая тройную систему точка попадет на участок LN_2 за пределами области, ограниченной бинодальной кривой, и вновь образуется однофазная система. Все сырье будет растворено в растворителе. Точка N_2 на верхней ветви бинодальной кривой соответствует максимальному расходу растворителя при однократной экстракции.

Таким образом, расход растворителя должен быть выбран таким, чтобы точка N тройной системы располагалась между точками N_1 и N_2 внутри области, ограниченной бинодальной кривой, и тогда на основании первого свойства треугольных диаграмм

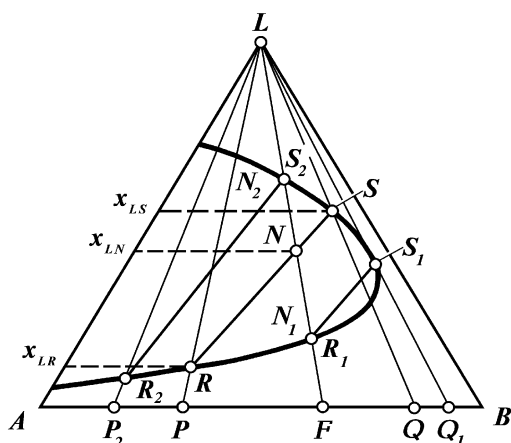


Рис. IX-15. Расчет однократной экстракции на треугольной диаграмме

$$\frac{N_1 F}{L N_1} < \frac{g_L}{g_F} < \frac{N_2 F}{L N_2}.$$

Пусть расход растворителя выбран таким, что его смесь с сырьем характеризуется точкой N , а концентрация растворителя в смеси будет равна x_{LN} . Очевидно, в этом случае расход растворителя g_L определится из следующего соотношения:

$$\frac{g_L}{g_F} = \frac{NF}{LN} = \frac{NF}{LF - NF} = \frac{x_{LN}}{1 - x_{LN}},$$

откуда

$$g_L = g_F \frac{x_{LN}}{1 - x_{LN}}.$$

Гетерогенная система, характеризуемая точкой N , расслаивается на две равновесные фазы, определяемые точками, лежащими на концах коноды, проходящей через точку N . Точки R и S характеризуют соответственно рафинатный и экстрактивный растворы, полученные в результате однократной экстракции, при выбранном расходе растворителя.

На основании первого свойства треугольной диаграммы количество образующихся рафинатного g_R и экстрактивного g_S растворов определяется из соотношения

$$\frac{g_R}{g_S} = \frac{NS}{RN}$$

и уравнения материального баланса экстракции

$$g_F + g_L = g_R + g_S.$$

Концентрации растворителя в рафинатном x_{LR} и экстрактивном x_{LS} растворах определяются точками, полученными при пересечении горизонталей, проведенных из точек R и S , со стороной треугольника AL .

При удалении растворителя из рафинатного раствора получим рафинат, характеризуемый точкой P , которая находится на стороне AB , так как содержание растворителя в рафинате равно нулю. Положение точки P на основании четвертого свойства треугольной диаграммы определяется прямой, проходящей через точки растворителя L и рафинатного раствора R и пересекающей сторону AB треугольника в точке P . Аналогично определяется точка Q , характеризующая состав экстракта, полученного после удаления растворителя из экстрактивного раствора S .

Выходы рафината g_P и экстракта g_Q могут быть найдены по известным количествам рафинатного g_R и экстрактивного g_S растворов и концентрациям в них растворителя

$$g_P = g_R(1 - x_{LR});$$

$$g_Q = g_S(1 - x_{LS}) = g_F - g_P,$$

или на основании первого свойства треугольной диаграммы

$$g_P = g_F \frac{FQ}{PQ} = g_F \frac{x_{AF} - x_{AQ}}{x_{AP} - x_{AQ}};$$

$$g_Q = g_F \frac{PF}{PQ} = g_F \frac{x_{AP} - x_{AF}}{x_{AP} - x_{AQ}} = g_F - g_P.$$

Итак, в результате однократной экстракции при выбранном расходе растворителя исходное сырье, характеризуемое точкой F , разделяется на рафинатный R и экстрактный S растворы; после удаления растворителя из них получают рафинат P и экстракт Q .

Изменение расхода растворителя L будет сопровождаться перемещением точки N вдоль прямой LF и соответственно точек R и S по нижней и верхней ветвям бинодальной кривой; эти точки определяются соответствующими конодами.

Как видно из рис. IX-15, увеличение расхода растворителя позволяет получать рафинат лучшего качества (с большим содержанием компонента A), однако выход такого рафината уменьшается (сокращается длина отрезка FQ). При максимальном расходе растворителя выход рафината высокого качества практически равен нулю (точка P_2).

Соответственно минимальный выход экстракта определяется конодой R_1S_1 , проходящей через точку N_1 , отвечающую минимальному расходу растворителя (точка Q_1).

Таким образом, все возможные составы рафинатов находятся между точками P_2 и F , а все возможные составы экстрактов — между точками F и Q_1 .

Поскольку при однократной экстракции образуются рафинатный и экстрактный растворы, находящиеся в равновесии (их характеристики определяются соответствующей конодой), разделение, достигаемое в этом случае, эквивалентно одной теоретической тарелке.

ÐÀÑ×ÀÒ Ì Í Î Æ ÊÐÀÐÍ Î É ÝÊÑÒÐÀÊÔËË

При обработке сырья растворителем в нескольких ступенях экстракции (см. рис. IX-12) можно получить рафинатный раствор лучшего качества, чем при однократной экстракции. В каждой ступени экстракции обработке растворителем подвергается рафинатный раствор предшествующей ступени, при этом экстрактные растворы выводятся из системы.

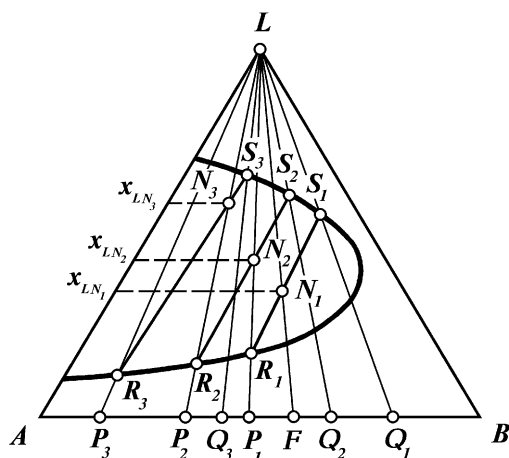
При многократной экстракции уменьшается выход конечного рафината, однако улучшается его качество.

Рассмотрим расчет многократной экстракции на треугольной диаграмме (рис. IX-16). Для расчета многократной экстракции должны быть заданы бинодальная кривая с конодами, состав исходного сырья (точка F) и состав конечного рафината (точка P_3) или экстракта (точка Q_3).

При добавлении к сырью F растворителя образуется система N_1 , которая после расслаивания образует экстрактный раствор S_1 и рафинатный раствор R_1 . Положение точек R_1 и S_1 на бинодальной кривой определяется конодой R_1S_1 , проходящей через точку N_1 .

Образовавшийся экстрактный раствор S_1 выводится из системы, а ра-

Рис. IX-16. Расчет многократной экстракции на треугольной диаграмме



финатный раствор R_1 обрабатывается новой порцией растворителя. В результате образуется система N_2 , которая способна к расслаиванию с образованием экстрактивного раствора S_2 и рафинатного раствора R_2 . Положение точек S_2 и R_2 определяется конодой R_2S_2 .

Экстрактный раствор S_2 удаляется из системы, а рафинатный раствор R_2 в следующей ступени экстракции вновь обрабатывается растворителем, где образуется система N_3 . Последняя после расслаивания образует экстрактивный S_3 и рафинатный R_3 растворы. После удаления растворителя рафинатный раствор R_3 должен обеспечивать получение рафината P_3 заданного качества.

В рассматриваемом случае для получения рафинатного раствора R_3 и отвечающего ему рафината P_3 необходимо иметь три контактные ступени; их число соответствует числу построенных конод.

Поскольку в процессе многократной экстракции каждая ступень эквивалентна процессу однократной экстракции по отношению к соответствующему рафинату, расход растворителя на каждой ступени можно определить аналитически по аналогии с уравнением (IX.12):

на первой ступени

$$g_{L_1} = g_F \frac{x_{LN_1}}{1 - x_{LN_1}};$$

на второй ступени

$$g_{L_2} = g_{P_1} \frac{x_{LN_2}}{1 - x_{LN_2}};$$

на третьей ступени

$$g_{L_3} = g_{P_2} \frac{x_{LN_3}}{1 - x_{LN_3}}.$$

Выход рафината P_3 требуемого качества определится из соотношения

$$g_{P_3} = g_{P_2} \frac{P_2 Q_3}{P_3 Q_3} = g_{P_1} \frac{P_1 Q_2}{P_2 Q_2} \cdot \frac{P_2 Q_3}{P_3 Q_3} = g_F \frac{F Q_1}{P_1 Q_1} \cdot \frac{P_1 Q_2}{P_2 Q_2} \cdot \frac{P_2 Q_3}{P_3 Q_3}. \quad (\text{IX.5})$$

Учитывая, что величина каждой дроби в правой части уравнения (IX.5) меньше единицы, следует, что

$$g_{P_3} < g_{P_2} < g_{P_1} < g_F.$$

Таким образом, увеличение числа ступеней при многократной экстракции приводит к уменьшению выхода готового продукта при более высоком его качестве.

Составы и расходы других потоков можно определить, воспользовавшись свойствами треугольной диаграммы, изложенными выше.

ÐÀÑ×ÀÒ Ì ÐÎ ÒÈÂÎ ÒÎ ×Í Î É ÝÊÑÔÀÊÏË

Чтобы получить рафинатный и экстрактивный растворы требуемого качества при высоком выходе рафинатного раствора применяют процесс противоточной экстракции (см. рис. IX-13, а).

Растворитель L движется противотоком по отношению к сырью F . При этом происходит постепенное обогащение экстрактивных растворов S_i нежелательными компонентами, которые извлекаются из рафинатных растворов R_i . В итоге конечный рафинатный раствор R_3 будет иметь заданный состав без дополнительного подвода растворителя, характерного при многократной экстракции, а отбираемый из аппарата экстрактивный раствор S_1 содержать заданное количество извлекаемых компонентов.

При проведении противоточной экстракции в колонных аппаратах направление движения экстрактивного и рафинатного растворов (сверху вниз или снизу вверх) и расположение узлов ввода сырья и растворителя зависят от соотношения их плотностей.

Для расчета противоточной экстракции должны быть заданы бинодальная кривая с конодами (рис. IX-17), состав исходного сырья (точка F), и состав конечного рафината R_3 и (или) экстракта S_1 . Все остальные величины могут быть определены расчетом.

Составим уравнения материального баланса для каждой ступени экстракции:

$$\text{1 ступень} \quad g_F + g_{S_2} = g_{R_1} + g_{S_1}, \quad \text{откуда} \quad g_{S_1} - g_F = g_{S_2} - g_{R_1};$$

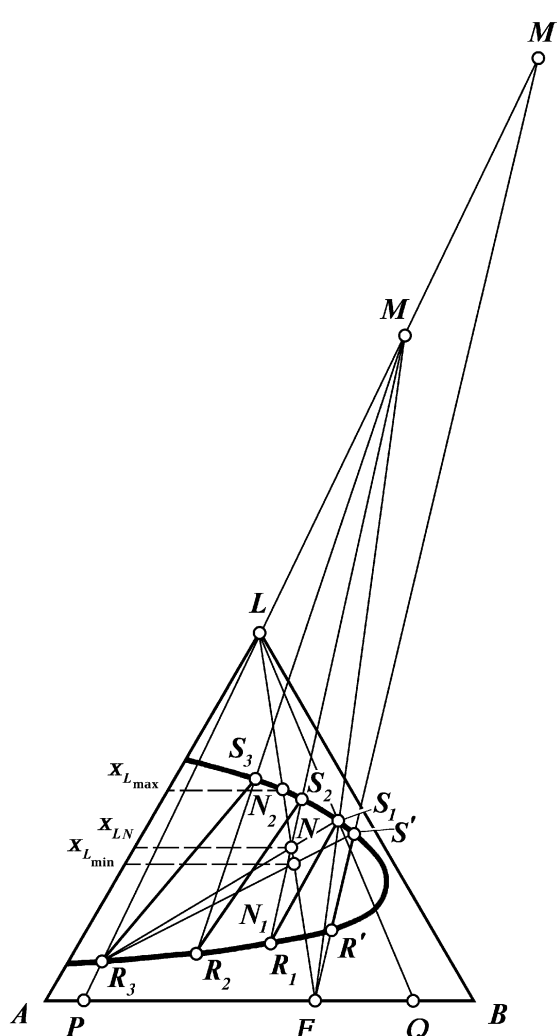
$$\text{2 ступень} \quad g_{R_1} + g_{S_3} = g_{R_2} + g_{S_2}, \quad \text{откуда} \quad g_{S_2} - g_{R_1} = g_{S_3} - g_{R_2};$$

$$\text{3 ступень} \quad g_{R_2} + g_L = g_{R_3} + g_{S_3}, \quad \text{откуда} \quad g_{S_3} - g_{R_2} = g_L - g_{R_3}.$$

Из приведенных уравнений следует, что

$$g_{S_1} - g_F = g_{S_2} - g_{R_1} = g_{S_3} - g_{R_2} = g_L - g_{R_3} = g_M = \text{const}. \quad (\text{IX.6})$$

Рис. IX-17. Расчет противоточной экстракции на треугольной диаграмме



На основании третьего свойства треугольной диаграммы приходим к заключению, что уравнение (IX.6) характеризует пучок прямых, проходящих через точки каждой пары встречных потоков S_1 и F , S_2 и R_1 , S_3 и R_2 , L и R_3 и пересекающихся в точке M . Эти линии являются рабочими для процесса экстракции, так как отвечают потокам и их составам, встречающимся в данном сечении экстрактора. Воспользуемся этим положением в дальнейшем при расчете противоточной экстракции.

Если заданы составы конечного рафината (точка P) и экстракта (точка Q), то на основании четвертого свойства треугольной диаграммы можно определить составы конечных рафинатного (точка R_3) и экстрактного (точка S_1) растворов. Для этого соединим точки P и L прямой линией, пересечение этой прямой с нижней ветвью бинодальной кривой в точке R_3 дает состав конечного рафинатного раствора. Аналогично пересечение прямой LQ с верхней ветвью бинодальной кривой соответствует составу конечного экстрактного раствора.

Расход растворителя g_L в этом случае определяется координатами точки N , находящейся на пересечении прямых R_3S_1 и LF и соответствующей уравнению материального баланса для аппарата в целом. На основании полученных ранее результатов можно записать

$$g_L = g_F \frac{x_{LN}}{1 - x_{LN}}.$$

Если задан состав (качество) рафината или экстракта, то расход растворителя может изменяться в пределах от $g_{L_{\max}}$ до $g_{L_{\min}}$ [см. уравнения (IX.8) и (IX.9)], при этом число теоретических ступеней экстракции изменяется от минимального значения до бесконечно большого.

Зададимся расходом растворителя

$$\frac{g_L}{g_F} = \frac{NF}{LN},$$

что соответствует положению точки N , и последующим расчетом проверим приемлемость такого расхода растворителя. Допустим, задан состав конечного рафината P , тогда состав рафинатного раствора, покидающего третью ступень экстракции, как было показано выше, определится точкой R_3 .

Если рассмотреть внешние потоки экстрактора, то можно записать следующее уравнение материального баланса:

$$g_F + g_L = g_{R_3} + g_{S_1} = g_N, \quad (\text{IX.7})$$

и поэтому точка N в соответствии со вторым свойством треугольных диаграмм характеризует состав как смеси сырья и растворителя, так и смеси конечных рафинатного и экстрактивного растворов.

На данной стадии расчета известно положение точек N и R_3 , и поэтому для определения состава конечного экстрактивного раствора соединим точки N и R_3 прямой и продолжим ее до пересечения с верхней ветвью бинальной кривой. Точка S_1 характеризует состав конечного экстрактивного раствора. В соответствии с первым свойством треугольных диаграмм количество конечных рафинатного и экстрактивного растворов определяется из соотношений:

$$\frac{g_{R_3}}{g_N} = \frac{NS_1}{R_3S_1} \quad \text{и} \quad \frac{g_{S_1}}{g_N} = \frac{NR_3}{R_3S_1},$$

где количество тройной смеси g_N , полученной после смешения сырья с растворителем, определяется по уравнению (IX.7).

Зная состав экстрактивного раствора S_1 по коноде, проходящей через точку S_1 , можно определить состав равновесного рафинатного раствора R_1 , покидающего первую ступень экстракции.

Для дальнейшего построения найдем положение точки M , удовлетворяющее условию (IX.6). Соединив прямыми точки, характеризующие известные составы встречных потоков R_3 и L , F и S_1 , получим искомую точку M при пересечении этих прямых.

Прямая, связывающая составы встречных потоков R_1 и S_2 , должна пройти через точку M , поэтому для нахождения состава экстрактивного рас-

твора S_2 , покидающего вторую ступень экстракции, соединим точку R_1 с точкой M и в месте пересечения прямой $R_1 M$ с верхней ветвью бинодальной кривой найдем искомую точку S_2 . Состав равновесной рафинатной фазы R_2 , отходящей со второй ступени экстракции, найдем по коноде, проходящей через точку S_2 . Как следует из проведенного построения, получаемые рафинатные растворы R_1 , R_2 и т.д., все более обогащаются желательными компонентами (компонентом А).

Все последующие графические построения выполняются аналогично. Состав экстрактивного раствора S_3 найдем на пересечении прямой $R_2 M$ с верхней ветвью бинодальной кривой, а состав рафинатного раствора R_3 определится по коноде, проходящей через точку S_3 . При этом, если конода, соответствующая третьей ступени экстракции, пройдет через точку R_3 , то это означает, что трехступенчатая экстракция обеспечивает получение рафината заданного качества при выбранном расходе растворителя.

Если третья конода пройдет правее точки R_3 , то при выбранном расходе растворителя для получения рафината заданного качества трехступенной экстракции будет недостаточно и аналогичные построения следует продолжить.

Если же эта конода пройдет левее точки R_3 , то это свидетельствует о том, что при трехступенчатой экстракции обеспечивается более высокое качество рафината, чем было задано.

Число построенных конод отвечает числу теоретических ступеней контакта.

В соответствии со свойствами треугольной диаграммы увеличение расхода растворителя приводит к перемещению точки N вверх по прямой LF . При максимально возможном расходе растворителя, определяющем крайний случай получения расслаивающейся тройной системы, точка N перейдет в точку N_2 на верхней ветви бинодальной кривой. При дальнейшем увеличении расхода растворителя точка N выйдет за пределы двухфазной области и процесс экстракции прекратится. Следовательно, положение точки N_2 на треугольной диаграмме определяет максимальный расход растворителя $g_{L_{\max}}$, который равен

$$g_{L_{\max}} = g_F \frac{x_{L_{\max}}}{1 - x_{\max}}. \quad (\text{IX.8})$$

Число теоретических ступеней контакта в этом случае будет минимальным.

Соответственно минимальный расход растворителя $g_{L_{\min}}$ можно определить исходя из следующих соображений. При заданном качестве рафината P и сырья F уменьшение расхода растворителя g_L вызовет перемещение точки N вниз по прямой LF . При этом точка S' экстрактивного раствора, покидающего аппарат, переместится вправо по верхней ветви бинодальной кривой, а полюс M удалится от вершины L . В результате уменьшится угол между рабочей линией FM и ближайшей конодой. Очевидно, минимальный расход растворителя $g_{L_{\min}}$ будет отвечать такому положению полюса M' , при котором рабочая линия FM' сольется с ближайшей конодой $R'S'$. При

этом потребуется бесконечно большое число контактных ступеней. Минимальный расход растворителя $g_{L_{\min}}$ определяется из уравнения

$$g_{L_{\min}} = g_F \frac{x_{L_{\min}}}{1 - x_{L_{\min}}}, \quad (\text{IX.9})$$

в котором концентрация $x_{L_{\min}}$ определяется точкой N_1 тройной системы.

Фактический расход растворителя g_L должен быть заключен в пределах $g_{L_{\min}} < g_L < g_{L_{\max}}$. Обычно расход растворителя принимают таким, чтобы он был на 10 – 20 % больше минимального, т.е.

$$g_L = (1,1 \div 1,2) g_{L_{\min}}.$$

Выходы рафината и экстракта составят

$$g_P = g_F \frac{FQ}{PQ} \quad \text{и} \quad g_Q = g_F - g_P,$$

а количество растворителя в конечном рафинатном растворе

$$g_{LR_3} = g_P \frac{x_{LR_3}}{1 - x_{LR_3}}$$

и в конечном экстрактном растворе

$$g_{LS_1} = g_Q \frac{x_{LS_1}}{1 - x_{LS_1}}.$$

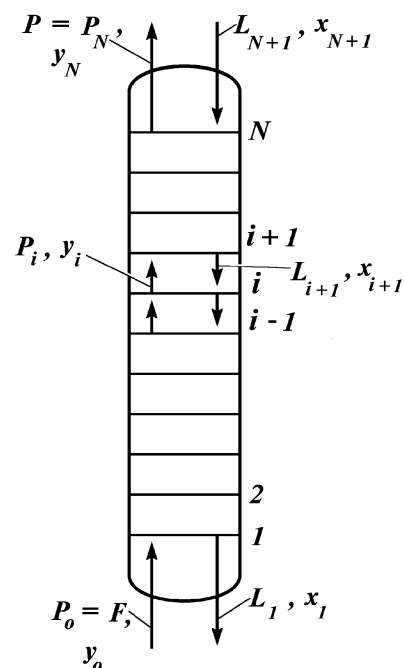
Концентрации x_{LR_3} и x_{LS_1} определяются положением точек R_3 и S_1 на треугольной диаграмме.

$$\begin{aligned} & \text{ДАÑ} \times \text{А} \text{Ò} \text{Î} \text{ÐÎ} \text{ÒÈ} \text{ÂÎ} \text{ÒÎ} \times \text{Í} \text{Î} \text{É} \text{ÝÊÑ} \text{ÒÐ} \text{ÀÈ} \text{ÖÈ} \text{È} \\ & \text{Í} \text{À} \text{ÄÈ} \text{Ä} \text{Ð} \text{ÀÎ} \text{Î} \text{À} \text{х} - \text{у} \end{aligned}$$

Расчет противоточной экстракции, как и других массообменных процессов, может быть выполнен при помощи диаграммы $x - y$. Схема потоков для расчета приведена на рис. IX-18. Через P_i обозначены потоки рафинатов (без учета массы растворителя), а через y_i — концентрации извлекаемого компонента в соответствующих потоках рафинатов. Аналогично через L_i обозначены потоки растворителя, а через x_i — концентрации извлекаемого компонента в соответствующем потоке растворителя.

Необходимо отметить, что при экстракции между массообменивающимися потоками исходного сырья и растворителя происходит перераспределение не только извлекаемых компонентов (например, ароматических углеводородов), но и растворителя, который частично переходит в рафинат, образуя рафинатный раствор. В экстрактную фазу помимо извлекаемых компонентов переходит некоторое количество и неизвлекаемых компонентов (для рассматриваемого случая это парафиновые углеводороды), вследствие чего потоки растворителя и неизвлекаемых компонентов меняются при переходе от одной ступени экстракции к

Рис. IX-18. Схема потоков рафинатов и растворителя при противоточной экстракции



другой. Соответствующие потоки (по ступеням экстракции) остаются неизменными только в частных случаях, когда растворитель и извлекаемые компоненты взаимно нерастворимы.

Составим материальный баланс по извлекаемому компоненту для аппарата в целом

$$P_0 y_0 + L_{N+1} x_{N+1} = P_N y_N + L_1 x_1,$$

или

$$P_0 y_0 - P_N y_N = L_1 x_1 - L_{N+1} x_{N+1}. \quad (\text{IX.10})$$

Если концентрации x и y выразить относительно входящих потоков, т.е. P_0 и L_{N+1} , то, введя приведенные концентрации

$$X_i = \frac{L_i}{L_{N+1}} x_i \quad \text{и} \quad Y_i = \frac{P_i}{P_0} y_i,$$

из уравнения (IX.10) получим следующее соотношение:

$$P_0 (Y_0 - Y_N) = L_{N+1} (X_1 - X_{N+1}),$$

или

$$\frac{L_{N+1}}{P} = \frac{Y_0 - Y_N}{X_1 - X_{N+1}} = \frac{y_0 - y_N}{x_1 - x_{N+1}}. \quad (\text{IX.11})$$

Уравнение (IX.11) позволяет определить удельный расход растворителя в зависимости от концентрации извлекаемого компонента в потоках входящих и покидающих аппарат. Расход растворителя увеличивается с повышением содержания извлекаемого компонента y_0 в исходном сырье, а так-

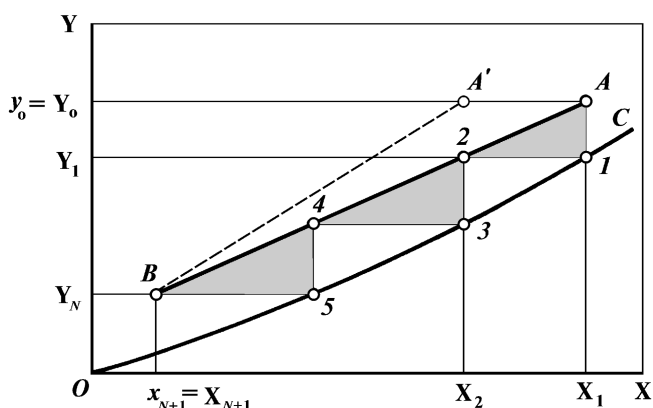


Рис. IX-19. Расчет числа ступеней противоточной экстракции на диаграмме X-Y: AB — рабочая линия; OC — равновесная кривая

же с уменьшением содержания извлекаемого компонента Y_N в выходящем из аппарата потоке рафината. Кроме того, чтобы уменьшить расход растворителя, в исходном потоке L_{N+1} следует обеспечить по возможности более низкое содержание извлекаемого компонента x_{N+1} (в идеальном случае $x_{N+1} \rightarrow 0$).

Рассмотрим материальный баланс по извлекаемому компоненту для части аппарата, расположенной выше тарелки с номером i :

$$P_i y_i + L_{N+1} x_{N+1} = P_N y_N + L_{i+1} x_{i+1},$$

или

$$P_0 (Y_i - Y_N) = L_{N+1} (X_{i+1} - X_{N+1}).$$

Отсюда получаем уравнение рабочей линии для противоточной экстракции:

$$Y_i = \frac{L_{N+1}}{P_0} X_{i+1} + \left(Y_N - \frac{L_{N+1}}{P_0} X_{N+1} \right). \quad (\text{IX.12})$$

В координатах X-Y уравнение (IX.12) характеризует прямую, проходящую через точки A (X_1, Y_0) и B (x_{N+1}, Y_N). При $Y_i = Y_0$ и $X_{i+1} = X_1$ из уравнения (IX.12) получим уравнение (IX.11). Наклон рабочей линии определяется удельным расходом растворителя L_{N+1}/P_0 .

На диаграмму X-Y необходимо нанести также равновесную кривую OC, отвечающую определенной температуре экстракции (рис. IX-19).

Расчет ступеней экстракции может быть начат, например, от точки A, положение которой определяется концентрациями встречных неравновесных потоков в нижнем сечении аппарата. Уходящие с первой тарелки потоки рафината P_1 и растворителя L_1 находятся в равновесии, и концентрации в них извлекаемого компонента определяются точкой 1, находящейся на равновесной кривой. Между первой и второй тарелками движутся встречные потоки P_1 и L_2 , концентрации извлекаемого компонента в которых отвечают точке 2 на рабочей линии. Абсцисса точки 2 дает состав растворителя X_2 , стекающего со второй тарелки. Со второй тарелки уходит поток рафината, находящегося в равновесии с потоком растворителя, покидающего ту же тарелку (точка 3 на кривой OC). Продолжив аналогичные построения, получим концентрации x_{N+1} и Y_N , которые отвечают точке B на рабочей линии. В результате для изменения состава рафината в заданных пределах потребовалось три теоретических ступени контакта.

Увеличение удельного расхода растворителя L_{N+1}/P_0 обуславливает поворот рабочей линии вокруг точки B и ее удаление от равновесной кривой. В итоге это приводит к уменьшению числа контактных ступеней, необходимых для заданного разделения.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

Для эффективного осуществления процесса экстракции должно быть обеспечено интенсивное взаимодействие контактирующих фаз. Эффект их взаимодействия зависит от гидродинамических факторов, конструкции аппарата, способа контактирования фаз.

В промышленности применяется большое число различных конструкций экстракционных аппаратов; их можно подразделить на две основные группы: по способу смешения фаз и способу разделения фаз.

1. *По способу смешения фаз* экстракторы делятся на подгруппы:

1) аппараты ступенчатого типа, имеющие определенное число ступеней (типа смеситель-отстойник), в каждой из которых происходит контактирование и последующее разделение фаз. В целом в системе осуществляется противоточное движение фаз за счет соответствующего соединения ступеней по потокам рафинатных и экстрактных растворов (см. рис. IX-13);

2) аппараты колонного типа с непрерывно изменяющимся составом фаз. Колонные аппараты могут быть пустотелыми, насадочными и тарельчатыми. Противоточное движение фаз в аппаратах колонного типа осуществляется главным образом за счет разности плотностей сырья и растворителя или соответственно рафинатных и экстрактных растворов.

II. *По способу разделения фаз* экстракторы делятся на подгруппы:

1) аппараты отстойного типа;

2) центробежные аппараты.

В свою очередь в каждой группе аппаратов процессы смешения и разделения фаз могут быть реализованы либо за счет энергии самих потоков фаз, либо за счет подвода ее извне с помощью специальных устройств (сообщение вибрации, ультразвука и т.д.). Наибольшее применение в нефтегазопереработке нашли аппараты колонного типа.

Ниже рассмотрены некоторые конструкции экстракционных аппаратов, получивших распространение в нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Аппараты типа смеситель-отстойник. Для смешения контактирующих фаз применяют смесители различных типов, в том числе пропеллерные насосы, которые одновременно с перемешиванием обеспечивают транспортирование взаимодействующих легкой и тяжелой фаз. Из контактной зоны образовавшаяся смесь выводится в отстойную зону, где происходит разделение легкой и тяжелой фаз, поступающих затем в соответствующие ступени аппарата.

Схема одной ступени аппарата типа смеситель-отстойник приведена на рис. IX-20. Раствор легкой фазы из смежной ступени экстракции по трубопроводу 1, а раствор тяжелой фазы по трубопроводу 4 поступают на прием пропеллерного насоса 5. Сюда же по трубопроводу 10 и кольцевому каналу 3 поступает эмульсия из верхнего и нижнего слоя отстойного пространства. Уровень установки трубы 10 и канала 3 определяет долю рециркулирующей легкой и тяжелой фазы. Пройдя камеру смешения 7, смесь легкой и тяжелой фаз попадает в кольцевую камеру 9, а оттуда — в отстойное пространство 11. Тяжелая фаза из низа отстойника выводится по трубе 12 в следующую ступень экстрактора. Легкая фаза выводится из верхней части отстойной зоны через коллектор 6.

Аппараты колонного типа. Колонные экстракторы различаются по типу применяемых контактных устройств: насадок или тарелок различных

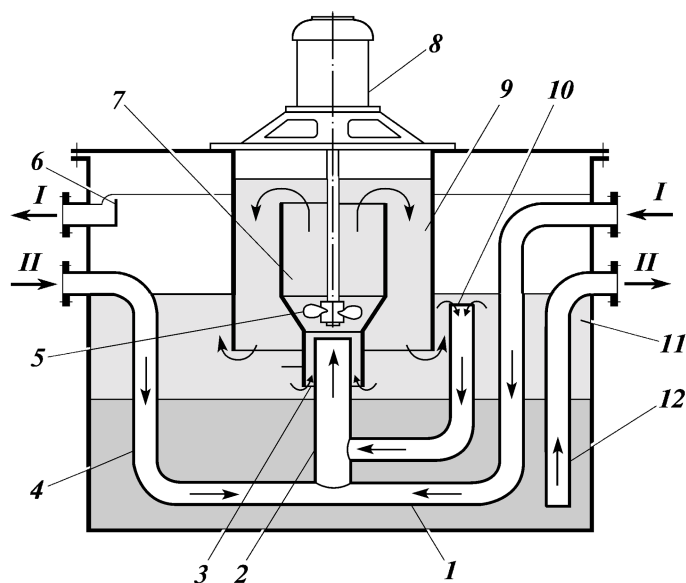


Рис. IX-20. Схема ступени (секции) экстрактора типа смеситель-отстойник:
 1 — трубопровод ввода легкой фазы; 2 — смешивательная труба; 3 — кольцевой канал для рециркуляции эмульсии; 4 — трубопровод ввода тяжелой фазы; 5 — пропеллерный насос; 6 — коллектор для вывода легкой фазы; 7 — камера смешения; 8 — привод; 9 — кольцевая камера; 10 — трубопровод рециркуляции эмульсии; 11 — отстойное пространство; 12 — трубопровод вывода тяжелой фазы. Потоки: I — легкая фаза; II — тяжелая фаза

конструкций. В настоящее время в нефтегазопереработке наиболее часто применяют насадочные экстракционные колонны.

В промышленности используют колонные аппараты диаметром свыше 5 м и высотой до 40 м при атмосферном или более высоком давлении. Так, в колоннах деасфальтизации масел жидким пропаном давление составляет около 5 МПа. Сравнительно высокое давление обусловливается необходимостью поддержания пропана при температуре 70–90 °С в жидкой фазе.

На рис. IX-21 представлена экстракционная колонна для очистки масел фурфуролом, в которой контактирование фаз осуществляется в объеме насадки из колец Рашига размером 25 × 25 мм. Насадка укладывается секциями 2 высотой от 1,2 до 3 м, число секций 8–10. Между секциями насадки имеются распределительные тарелки 1, способствующие более равномерному распределению потоков по сечению колонны. Распределительная тарелка имеет основание с патрубками диаметром до 100 мм для прохода легкой фазы и отверстия или патрубки диаметром до 10 мм для прохода тяжелой фазы.

Вывод экстрактного раствора на охлаждение осуществляют с глухих тарелок 3. Растворитель и охлажденный раствор вводятся в колонну на распределительные тарелки 1 или через специальные маточки.

Большое распространение получили также тарельчатые экстракционные колонны с ситчатыми, жалюзийными тарелками и тарелками других типов.

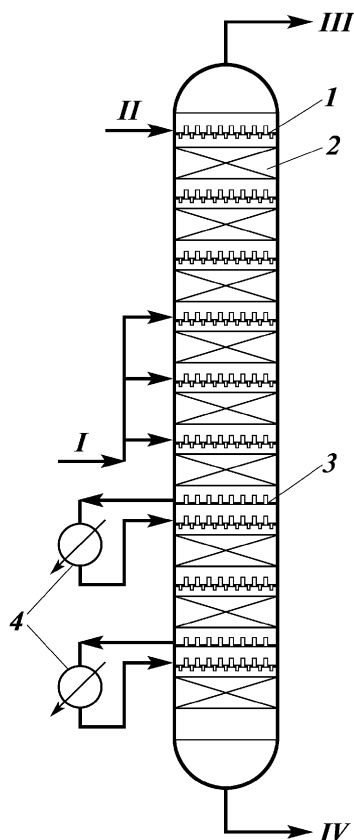


Рис. IX-21. Схема насадочной экстракционной колонны:
 1 — распределительная тарелка; 2 — слой насадки из колец Рашига; 3 — глухая тарелка; 4 — промежуточные холодильники. Поток: I — сырье; II — растворитель; III — рафинатный раствор; IV — экстрактивный раствор

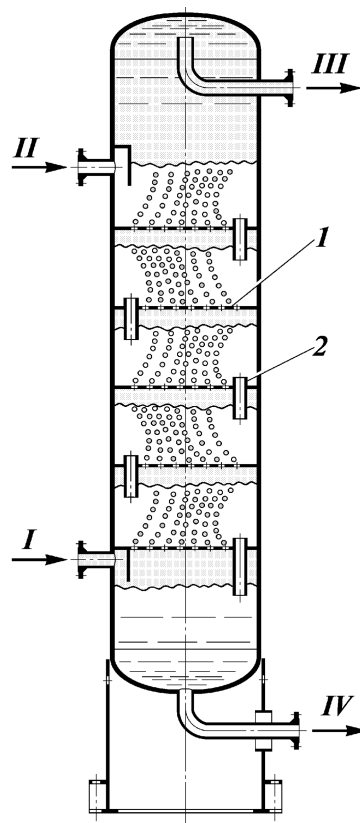


Рис. IX-22. Схема экстрактора с ситчатыми тарелками:
 1 — полотно ситчатой тарелки; 2 — переливной патрубок. Поток: I — сырье; II — растворитель; III — рафинатный раствор; IV — экстрактивный раствор

В колонных экстракторах с ситчатыми тарелками (рис. IX-22) может быть обеспечено диспергирование как легкой, так и тяжелой фазы. В последнем случае переливные патрубки 2 направлены вверх, а подпорные слои тяжелой фазы образуются над тарелками. Ситчатые тарелки 1 имеют отверстия диаметром 3–9 мм, расположенные по вершинам равностороннего треугольника с шагом 12–20 мм. Скорость движения дисперсной фазы через отверстия тарелки принимают в пределах 0,15–0,3 м/с.

В экстракционных колоннах для деасфальтизации пропаном применяются жалюзийные тарелки. На рис. IX-23 показаны схема нижней части такой колонны. Жалюзийная тарелка состоит из пластин 4, угол наклона которых задается направляющей стойкой 7. Благодаря дистанционным ребрам 5 между пластинами образуются каналы для прохода легкой и тяжелой фаз. Наклонные пластины установлены на опорных балках 8 и закреплены сверху уголком 6. Образующиеся при экстракции тяжелая фаза

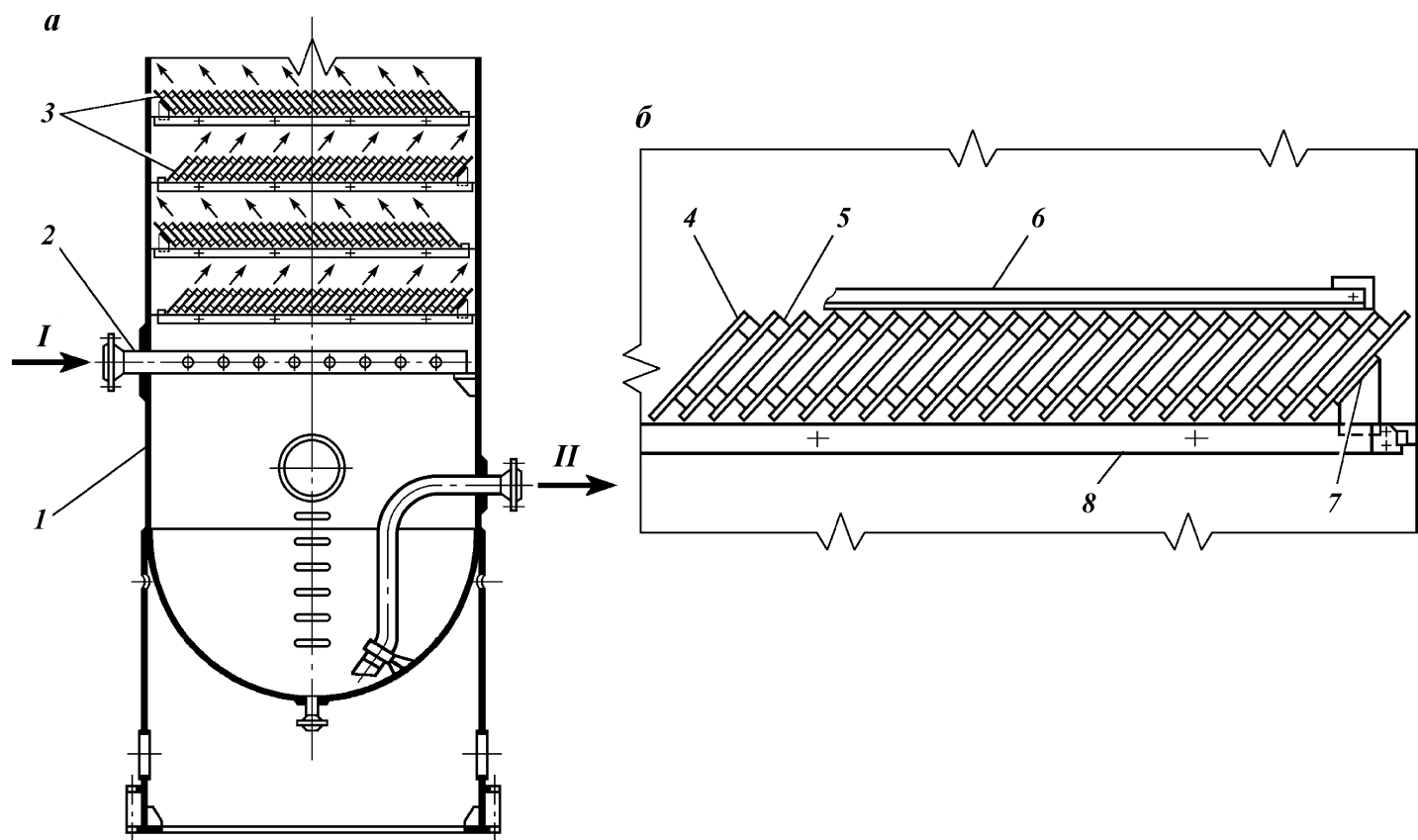


Рис. IX-23. Схема экстракционной колонны для деасфальтизации пропаном:

† — нижняя часть колонны; · — жалюзийная тарелка; 1 — корпус колонны; 2 — коллектор; 3 — жалюзийные тарелки; 4 — пластины (жалюзи); 5 — дистанционные ребра; 6 — уголок; 7 — направляющая стойка; 8 — балка опорного каркаса. Поток: I — сырье; II — тяжелая фаза (раствор асфальтовых веществ в пропане)

(раствор асфальтовых веществ в пропане) опускается, а легкая фаза (рафинатный раствор, состоящий в основном из жидкого пропана и масляной части) поднимается. Тяжелая и легкая фазы движутся в противотоке в каналах тарелки, а при входе в каналы следующей тарелки меняют направление движения. Эффективность подобных тарелок недостаточно высока и уступает эффективности тарелок и насадок других типов, однако конструкция их сравнительно проста.

Эффективность насадочных и тарельчатых колонн во многих случаях может быть повышена за счет применения пульсирующих потоков. Существует два способа введения низкочастотных колебаний в массообменные аппараты: первый основан на создании возвратно-поступательного движения контактирующих фаз, такие аппараты называются *пульсационными*; второй предусматривает низкочастотные колебания контактных устройств внутри аппаратов, которые называются *вибрационными*.

Пульсационный экстрактор (рис. IX-24) оснащен жестко закрепленными в корпусе контактными устройствами 1 в виде чередующихся по высоте шайб и дисков и пульсационной трубой 4 для передачи пульсационных импульсов от автономного генератора колебаний, называемого пульсатором 5. В качестве рабочего тела при создании пульсационных колебаний обычно используют газ (воздух), а в качестве пульсаторов наиболее широкое промышленное применение нашли золотниковые распределительные механизмы. Благодаря тому, что сами пульсационные аппараты не имеют каких-либо подвижных деталей и не требуют обслуживания, они нашли широкое применение, особенно в радиационной химии.

На рис IX-25 приведена схема вибрационного экстрактора, в котором горизонтальные перфорированные пластины 5 жестко связаны системой стержней 4 со штангой 2 и при работе совершают идентичные по частоте и амплитуде (синхронные) колебания. Для более равномерного перемешивания контактирующих фаз между пакетами перфорированных пластин расположены отбойные перегородки 6.

В других конструкциях вибрирующая насадка собрана в два самостоятельных пакета, совершающие колебательные движения с одинаковой частотой, но сдвинутые по фазе на половину периода, в результате чего пакеты движутся в противоположных направлениях (асинхронно). Предложены также аппараты, в которых насадка совершает колебания поперек продольной оси аппарата или под углом к ней.

В отстойных зонах вибрационных аппаратов созданы благоприятные условия для коалесценции и сепарации фаз, поскольку рабочие среды в этих зонах не совершают колебательных движений. Для аппарата каждого типа существуют оптимальная амплитуда и частота колебаний, обеспечивающие более интенсивное протекание процесса экстракции.

К достоинствам вибрационных аппаратов следует отнести низкие удельные капитальные вложения и эксплуатационные затраты. Они просты по конструкции, обладают малой металлоемкостью, имеют простейший привод, обладают большой производительностью при высокой эффективности массообмена.

В аппаратах колонного типа уровень раздела легкой и тяжелой фаз может находиться на различной высоте. Ниже уровня раздела фаз сплошной является тяжелая фаза, а диспергированной легкая. Выше уровня раздела сплошной фазой является легкая, а диспергированной — тяжелая. Положение уровня раздела фаз выбирается в зависимости от условий проведения процесса экстракции.

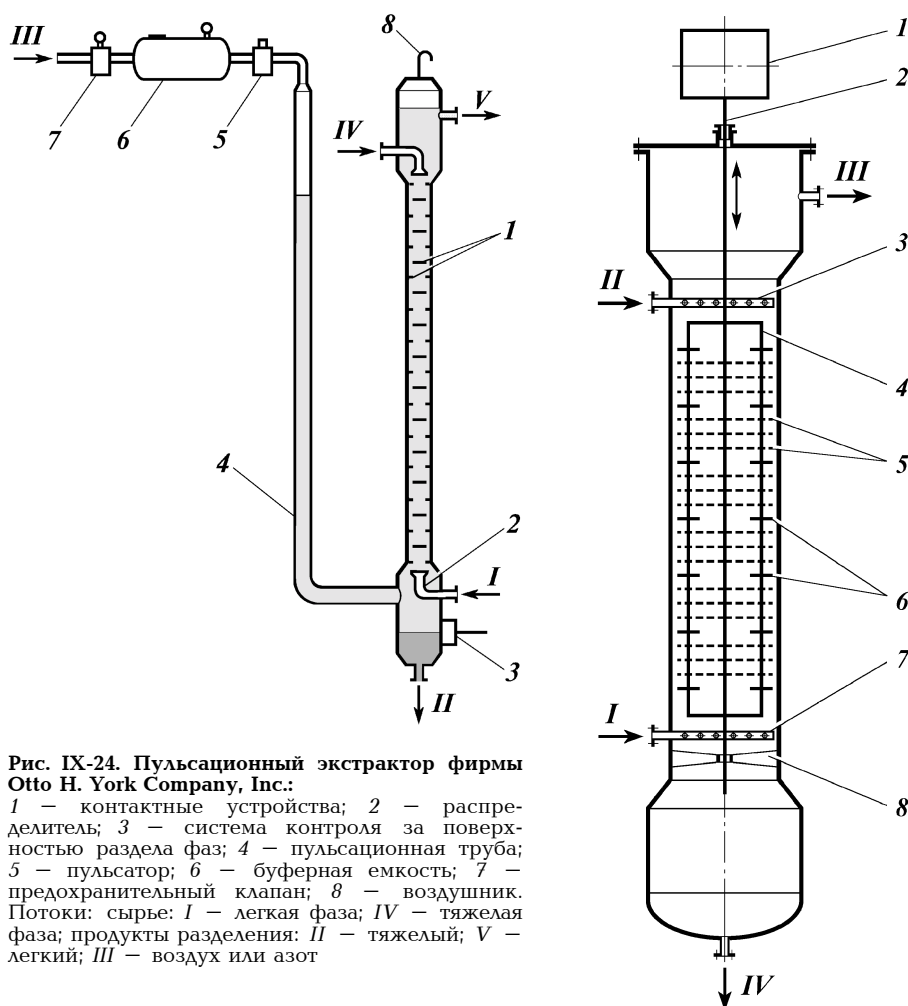


Рис. IX-24. Пульсационный экстрактор фирмы Otto H. York Company, Inc.:

1 — контактные устройства; 2 — распределитель; 3 — система контроля за поверхностью раздела фаз; 4 — пульсационная труба; 5 — пульсатор; 6 — буферная емкость; 7 — предохранительный клапан; 8 — воздушник. Потoki: сырье: I — легкая фаза; IV — тяжелая фаза; продукты разделения: II — тяжелый; V — легкий; III — воздух или азот

Рис. IX-25. Вибрационный экстрактор:

1 — вариатор частоты колебаний; 2 — штанга; 3, 7 — распределители; 4 — стержень; 5 — перфорированные пластины; 6 — отбойные перегородки; 8 — нижняя опора штанги. Потoki: сырье: I — легкая фаза; IV — тяжелая фаза; продукты разделения: II — тяжелый; III — легкий

В тех случаях, когда плотность растворителя выше плотности исходного сырья, повышение уровня раздела фаз связано с увеличением количества растворителя в аппарате. Вместе с тем вязкость экстрактивного раствора (тяжелая фаза) обычно меньше вязкости рафинатного раствора. Поэтому, когда тяжелая фаза является сплошной, то диспергирование и контактирование более вязкой легкой фазы облегчаются. В этом случае желателен более высокий уровень раздела фаз.

Аппараты ротационного типа. Процесс экстракции эффективно осуществляется также в аппаратах ротационного типа, в которых для контактирования и разделения фаз используются центробежные силы.

На рис. IX-26 изображен колонный дисковый экстрактор, применяемый при очистке масел. Аппарат состоит из ряда секций, образованных в

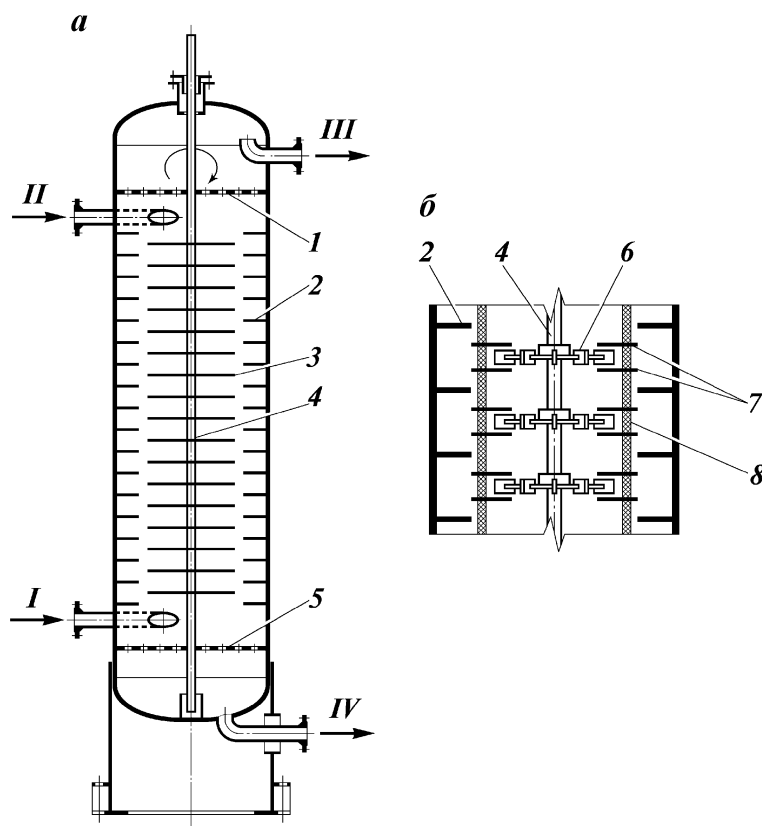


Рис. IX-26. Ротационный дисковый экстрактор:

а — схема ротационного дискового экстрактора; *б* — схема контактной зоны ротационного дискового экстрактора Otto H. York Company, Inc.; 1, 5 — распределительные решетки; 2 — кольцо статора; 3 — диск ротора; 4 — вал ротора; 6 — лопатки; 7 — горизонтальные кольцевые отбойники; 8 — сетка. Потoki: I — легкая фаза; II — растворитель; III — легкая фаза; IV — тяжелая фаза

вертикальном цилиндрическом корпусе с помощью серии колец статора 2. Между кольцами статора размещены плоские диски 3, укрепленные на вращающемся валу 4. При вращении дисков обеспечивается хорошее контактирование фаз. В целом по аппарату создается противоточное движение легкой и тяжелой фаз.

Для повышения эффективности взаимодействия контактирующих фаз вращающиеся плоские диски могут быть оснащены лопатками 6 (рис. IX-26, б). Вращение такой турбинной мешалки осуществляется между двумя горизонтальными кольцевыми отбойниками 7. При этом жидкость, отбрасываемая лопатками, проходит через слой сетки 8.

На рис. IX-27 приведен центробежный экстрактор, ротор которого имеет насадку той или иной конструкции, обеспечивающую контактирование тяжелой и легкой фаз в противотоке. Легкая фаза поступает на периферию ротора 4, а тяжелая — ближе к оси вращения. Под действием центробежных сил тяжелая фаза перемещается в каналах насадки к периферии ротора, а легкая — от периферии к оси вращения. Ввод и вывод обеих

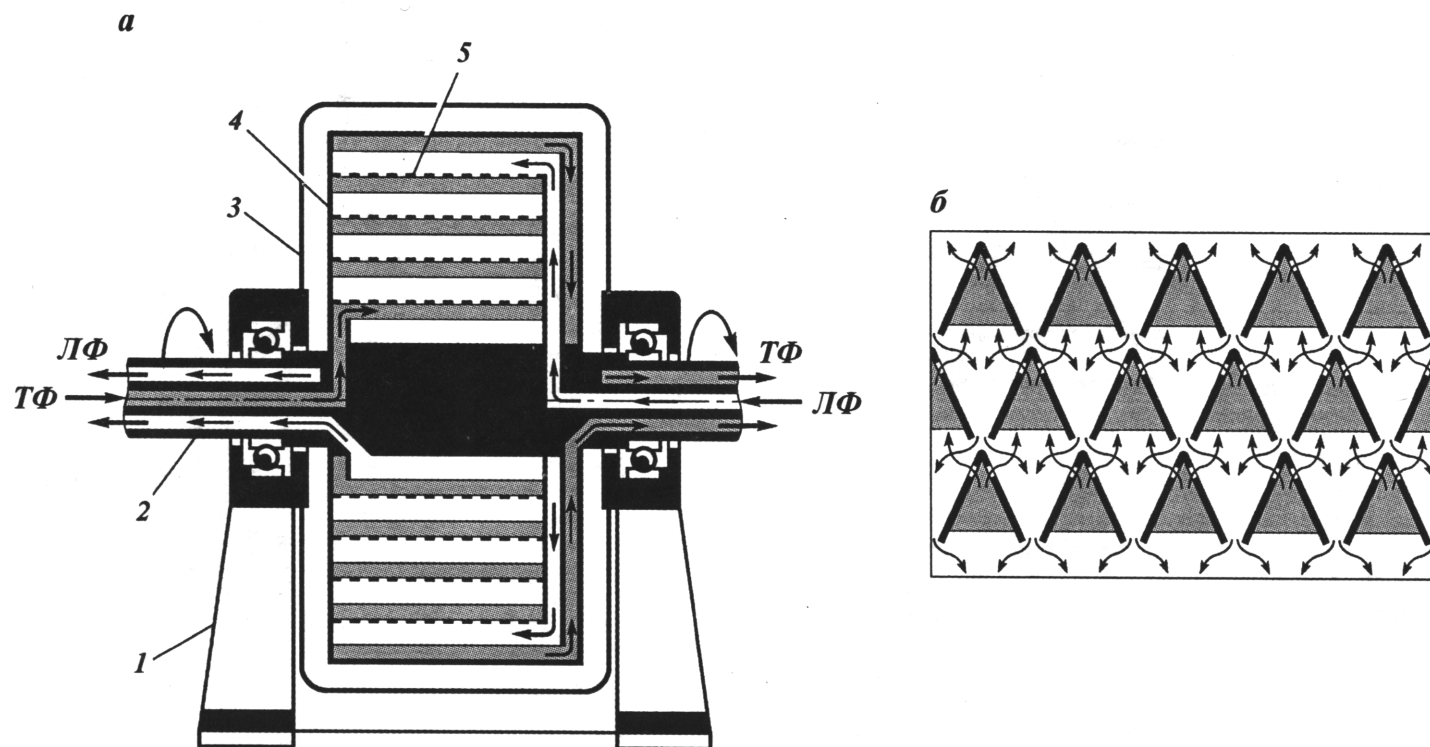


Рис. IX-27. Схема центробежного экстрактора:

а – схема центробежного экстрактора; *б* – схема элемента насадки со струйным истечением; 1 – станина; 2 – вал ротора; 3 – кожух; 4 – ротор; 5 – перфорированные концентрические цилиндры. Потoki: ЛФ – легкая фаза; ТФ – тяжелая фаза

фаз осуществляется через специальные каналы во вращающемся валу 2. Оптимальная величина частоты вращения обычно составляет 600–1200 об/мин. В ранних моделях таких экстракторов применяли ленту, навитую в виде спирали (около 30 витков) и образующую каналы прямоугольного сечения для прохода жидкостей. В этих каналах жидкости движутся противотоком и приходят в тесный контакт друг с другом. В экстракторах последних моделей установлены перфорированные концентрические цилиндры 5 с отверстиями или щелями, служащими для прохода обеих жидкостей.

В последние годы в центробежных экстракторах нашла применение насадка со струйным истечением фаз (см. рис. IX-27, б), которая характеризуется лучшими показателями по производительности и разделительной способности. Эта насадка состоит из элементов, обеспечивающих сбор и истечение обеих фаз навстречу одна другой. После контактирования фаз они расслаиваются. Легкая фаза собирается в вершинах конусообразных элементов и вытекает через отверстия в противоток тяжелой фазе, истекающей через отверстия в основании конусообразных элементов.

Основным преимуществом центробежных экстракторов является возможность разделения систем, имеющих малую разность плотностей, и жидкостей, склонных к образованию эмульсий. Вследствие очень малой удерживающей способности эти машины применяются в процессах очистки нефтепродуктов, отделения фенола от аммиачных вод коксохимической промышленности, при экстракции урана, очистке растительных масел.

РАСЧЕТ ЧИСЛА СТУПЕНЕЙ КОНТАКТА

При помощи треугольной диаграммы или диаграммы X–Y определяется число теоретических ступеней контакта N_t , необходимое для получения продуктов заданного состава. Расчет базируется на допущении о достижении состояния равновесия в каждой ступени. В реальных условиях система обычно не достигает состояния равновесия, поэтому действительное число ступеней N_A экстракции будет большим и определяется по уравнению

$$N_A = N_t / \eta,$$

где η — эффективность контактной ступени, зависящая от типа контактного устройства, скоростей фаз, их физико-химических свойств, гидродинамического режима работы аппарата и других факторов. Для экстракторов типа смеситель-отстойник эффективность контактной ступени составляет $\eta = 0,75 \div 0,95$, для колонных экстракторов с ситчатыми тарелками $\eta = 0,25 \div 0,45$.

Расчет размеров экстракторов типа смеситель-отстойник основан на закономерностях процессов *перемешивания* и *отстаивания*, рассмотренных в соответствующих главах.

Для экстракторов колонного типа с насадкой расчет высоты насадки $H_{\text{нас}}$ проводят по уравнению

$$H_{\text{нас}} = N_t \cdot h_z,$$

где h_3 — высота насадки, эквивалентная одной теоретической ступени.

Для большинства экстракционных колонн с насадкой $h_3 = 1,5 \div 3$ м. Однако в большинстве случаев величину h_3 определяют экспериментально.

Общая высота экстракционной колонны определяется с учетом высоты отстойных зон в верхней и нижней частях колонны для рафинатного и экстрактного растворов.

Движение потоков легкой и тяжелой фаз в насадочных экстракционных колоннах характеризуется теми же основными закономерностями, что и для системы пар (газ) — жидкость, которые были рассмотрены ранее. При противоточном движении массообменивающиеся потоки с увеличением скорости движения восходящей легкой фазы увеличивается сопротивление движению нисходящей тяжелой фазы, возрастает удерживающая способность насадки, приводящая к явлению подвисания тяжелой фазы и захлебыванию колонны.

Особенность работы таких экстракционных колонн заключается в том, что обе фазы жидкие и поэтому значения вязкости и плотности фаз различаются значительно меньше, чем для системы пар (газ) — жидкость. В соответствии с общими представлениями о противоточном движении двух фаз, развитыми в работах А.Г. Касаткина, А.Н. Плановского, В.В. Кафарова и других исследователей, расчет предельных скоростей фаз в насадочных колонных экстракторах можно проводить по уравнению

$$Y = 1,2 \cdot e^{-4X}, \quad (\text{XI.13})$$

где

$$Y = \frac{W_c^2 f \rho_A \left(\frac{\mu_c}{\mu_B} \right)^{0,16} \left(\frac{\sigma_{сА}}{\sigma_{сВ} - \sigma_{АВ}} \right)^{0,2}}{g \epsilon^3 \Delta \rho};$$

$$X = \left(\frac{G_A}{G_c} \right)^{1/4} \left(\frac{\rho_A}{\rho_T} \right)^{1/8};$$

W_c — скорость движения сплошной фазы, м/с; f — удельная поверхность насадки, м²/м³; ϵ — относительный свободный объем насадки, м³/м³; $\rho_T, \rho_A, \Delta \rho$ — соответственно плотности тяжелой и легкой фаз и их разность, кг/м³; μ_c, μ_B — вязкости сплошной фазы и воды, мПа·с; $\sigma_{сА}, \sigma_{сВ}, \sigma_{АВ}$ — поверхностные натяжения на границе соответственно сплошной и дисперсной фаз, сплошной фазы и воды, дисперсной фазы и воды, Н/м; G_A/G_c — отношение массовых потоков дисперсной и сплошной фаз.

Обычно для расчета поперечного сечения экстракционной колонны F_k скорость сплошной фазы с некоторым запасом принимают равной 80 % величины, полученной по уравнению (IX.13).

В случае очистки избирательными растворителями площадь поперечного сечения колонны F_k можно определить по уравнению

$$F_k = V / V_{доп},$$

где V — сумма объемов сырья и растворителя, м³/ч; $V_{доп}$ — допустимая объемная скорость, м³/(м²·ч).

В зависимости от конструкции колонного экстрактора и применяемого растворителя обычно величина $V_{доп}$ принимается в пределах $20 \div 40$ м³/(м²·ч).

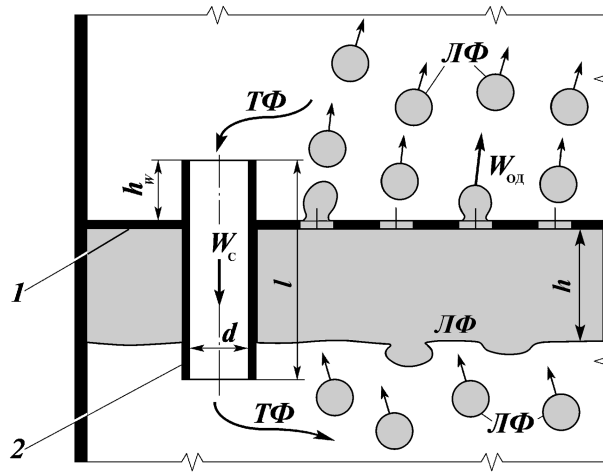
При гидравлическом расчете ситчатых тарелок необходимо определить высоту слоя дисперсной фазы, образующегося на тарелке, если в дисперсном состоянии находится тяжелая фаза, или под тарелкой, если в дисперсном состоянии находится легкая фаза (рис. IX-28). Высота слоя определяется напором, необходимым для прохождения дисперсной фазы через тарелку 1. Без учета смачиваемости величину h можно определить как сумму следующих сопротивлений:

$$h = h_1 + h_2 + h_3,$$

где h_1 — напор, затрачиваемый на преодоление сопротивлений при тече-

Рис. IX-28. Схема ситчатой тарелки экстракционной колонны:

1 — ситчатая тарелка; 2 — переливной патрубок. Потoki: ЛФ — легкая фаза; ТФ — тяжелая фаза



нии дисперсной фазы сквозь тарелку, м; h_2 — напор, затрачиваемый на трение при движении сплошной фазы в переливных патрубках, м; h_3 — потеря напора на сжатие и расширение сплошной фазы при прохождении через переливные патрубки, м.

Величины сопротивлений определяются по уравнениям

$$h_1 = \frac{W_{оА}^2}{2gC^2} \cdot \frac{\rho_A}{\Delta\rho};$$

$$h_2 = \lambda \frac{l}{d} \cdot \frac{W_c^2}{2g} \cdot \frac{\rho_c}{\Delta\rho};$$

$$h_3 = \frac{1,5W_c^2}{2g} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_A},$$

где $W_{оА}$ — скорость движения дисперсной фазы через отверстия тарелки, м/с; W_c — скорость движения потока сплошной фазы в переливных патрубках, м/с; C — коэффициент скорости при истечении, $C = 0,5 \div 0,7$; λ — коэффициент трения при движении потока в трубе; ρ_A , ρ_c , $\Delta\rho$ — соответственно плотности дисперсной и сплошной фаз и их разность, кг/м³.

Уровень жидкости h под тарелкой не должен опускаться ниже нижнего обреза переливных патрубков, т.е. должно выполняться условие (см. рис. IX-28)

$$h \leq l - h_w.$$