

浸出和萃取

本章的学习目的与要求

了解浸出的基本概念、浸出过程与浸出理论；了解常用的几种浸出装置及其工作原理；掌握浸出速率的计算方法；重点掌握浸出级数的求取方法；了解萃取的基本概念、萃取体系相平衡及操作原理，了解萃取剂的选择原则；掌握萃取过程的基本计算；重点掌握完全不互溶体系的有关计算；了解超临界萃取的基本原理、超临界流体的特点；了解超临界萃取的一般流程与应用。

浸出和萃取是指加溶剂于混合物，利用溶剂对不同物质具有不同溶解度，从而使混合物得到完全或部分分离的过程。如果被处理的混合物为固体，则为固—液萃取，即浸出或浸取；如果被处理的混合物为液体，则称为液—液萃取或萃取。

无论混合物为固体或液体，在经溶剂处理后，其易溶解部分必将溶出而成为溶液，达到分离的目的。物质由一相转入另一相的过程实为传质过程，因此，萃取操作作为传质过程之一。

固—液萃取和液—液萃取其操作过程有所不同。在固体萃取中，溶质首先溶解于溶剂，然后由固液两相的介面扩散到溶剂的主体。如以热水作为溶剂从甜菜中萃取蔗糖，以酒精或汽油为溶剂从大豆中分离出食油等均为固—液萃取的例子。在液体萃取中，溶剂与被处理的溶液互不相混合，但所用溶剂对于被处理溶液中的溶质却有选择性的溶解能力，因而溶质可经由两液相间的介面，由一相扩散到另一相。如动物脂肪的精炼，脂肪是一种液相，以溶剂来移去不需要的组分，即为液—液萃取的例子。

由萃取而获得的物质不是纯物质而是溶液。为了获得纯物质还须作进一步的处理，通常可借蒸馏、蒸发、结晶或干燥等方法，以去除萃取时所用的溶剂。为了经济的原因，一般溶剂须回收重用。显然，若用的溶剂为水，则可不予回收。

1 浸出

浸出是粮、油食品工业上的一个常见而重要的单元操作。由于食品原料多为农产品，其组织和成分也极为复杂。另外，食品原料的质量还受品种、成熟度、气候、产地及储藏条件的影响，特别是生物体所具有的蛋白质、碳水化合物、脂肪、有机酸、酶等所受到的上述因素的影响更大。因此，浸出操作有很大的不同，浸出操作的理论也就不可能用单纯的基础理论来概括。许多问题的解决主要还是采用半经验或经验的办法来解决。

浸出过程一般包括：原料预处理（破碎或切片）、混合浸出和分离等过程。

1.1 浸出理论

1.1.1 浸出体系组成的表示方法

浸出体系通常可简化为一个由三种组分组成的三元物系，既溶质 A、溶剂 S 和惰性固体 B。溶质分布在固、液两相中，在固相中的溶质浓度和在液相中的溶质浓度间必然存在一定的平衡关系。为了表示这种系统的组成，一般用三角形相图表示三组分混合物的组成。常用的是等边三角形或等腰直角三角形相图，其中以直角三角形最为简便，如图 9-1 所示。一般用质量分数表示组成（也可用摩尔分数）。在三角形相图中，三个顶点分别表示三种纯组分，如图中 A 点表示溶质 A 的组成为 100%，其他两组分的组成为零。同理，B 点和 S 点分别表示纯的惰性固体和溶剂。

三角形任一边上的任一点则表示一个二元混合物，如 AB 边上的 E 点表示 A、B 二元混合物，其中含 A 40%，B 60%。

三角形内的某一点则代表一个三元混合物。如图 9-1 所示在直角三角形相图中的 M 点即代表 A、B、S 三个组分组成的三元混合物，过 M 点分别作三个边的平行线 FG、HI 与 JK，其线段 \overline{BF} （或 \overline{SG} ）代表 A 的组成，线段 \overline{AH} （或 \overline{BI} ）及 \overline{AJ} （或 \overline{SK} ）则分别表示 S 及 B 的组成。由图读得，该三元混合物的组成为：

$$x_A = \overline{BF} = 0.30; \quad x_B = \overline{AJ} = 0.40; \quad x_S = \overline{AH} = 0.30$$

3 种组分的的质量分率之和等于 1，即：

$$x_A + x_B + x_S = 0.30 + 0.40 + 0.30 = 1.00$$

其中 x_A 、 x_B 、 x_S 分别代表 3 种组分的质量分数。本章组分表示，除另有说明外，均用质量分数。

1.1.2 浸出系统的平衡关系

浸出系统的平衡关系甚为复杂，其机理尚未搞清，按溶质 A 和溶剂 S 之间的溶解情况，可分成三类：① A 原来呈固态，则 A 在 S 中必有一饱和溶解度。设该饱和溶解度即图 9-2 中的 G 点所代表的组成，则 BG 线把相图分为两个区域，其中位于 BG 线下方的区域为不饱和区，亦即 A 与 S 量之比小于饱和溶解

度，而位于 BG 上方的区域则为饱和区。很明显，只有在不饱和区才能进行浸出。②A 原来呈液态，且与 S 完全互溶，此时整个三角形均为不饱和区。③A 原来呈液态，且与 S 部分互溶。此时相图上将出现两个不饱和区和一个饱和区。这是一种较复杂的情形，在实践中可选择另一种溶剂，以避免这种情形发生。

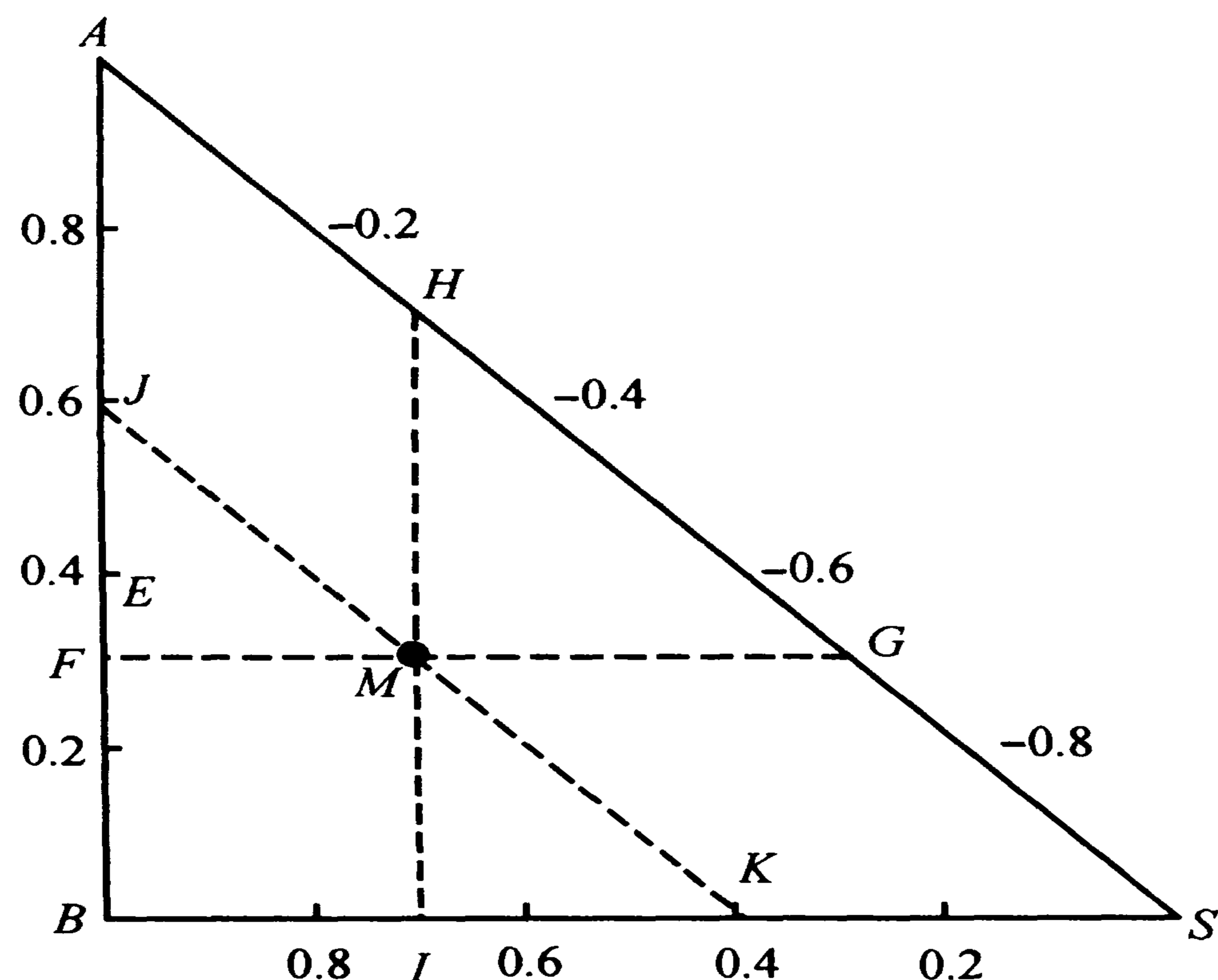


图 9-1 组成在三角形相图上的表示

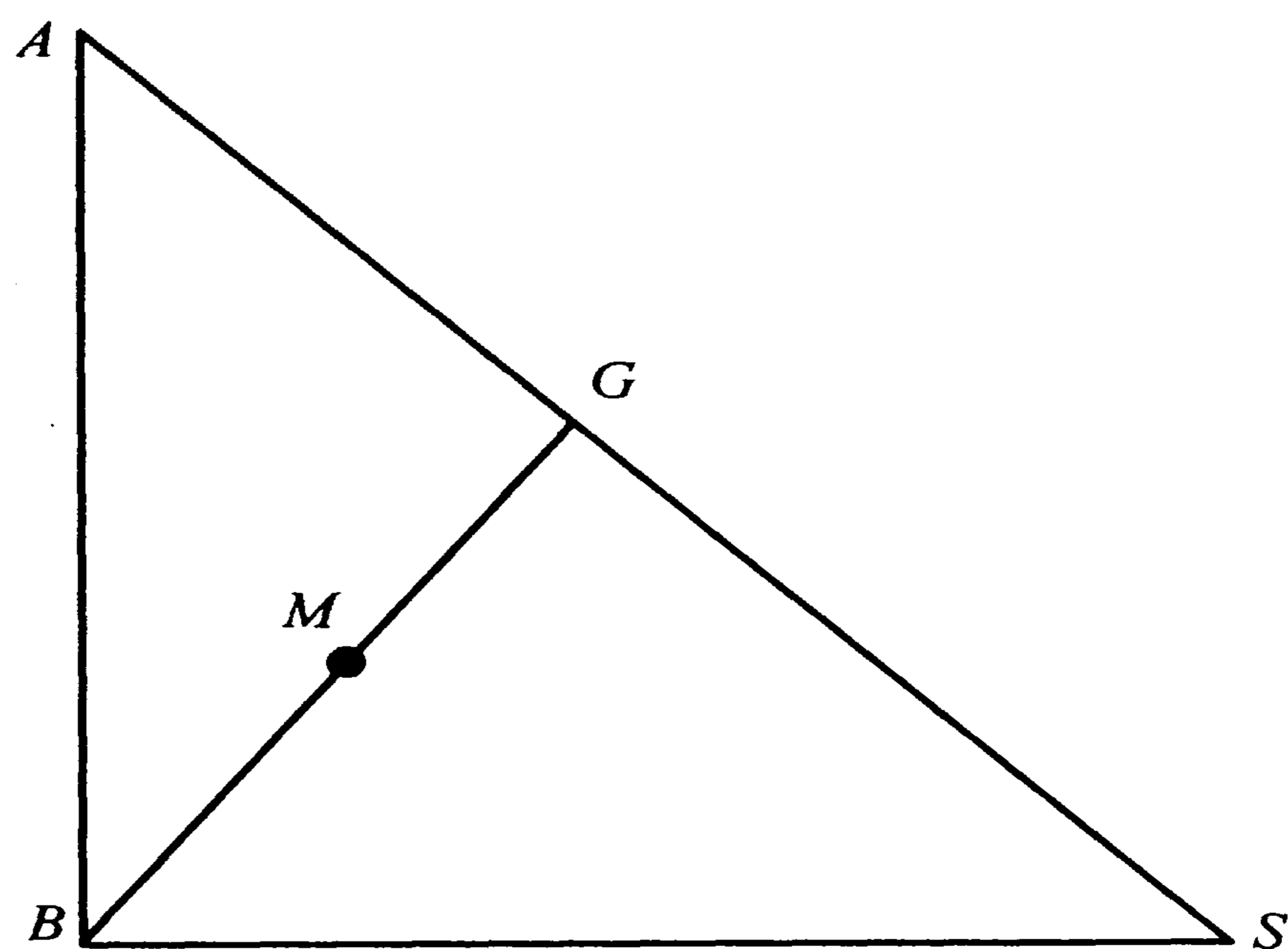


图 9-2 固液系统的三角形相图表示

综上所述，在浸出操作中可以假定固体 B 与溶质 A 之间无物理和化学作用，而且溶质 A 的量相对于溶剂 S 的量而言未达到饱和溶解度。这样，当固体与溶剂经过充分长时间的接触后，溶质完全溶解，固体空隙中液体的浓度将等于固体周围液体的浓度，液体的组成将不再随接触时间延长而改变，即达到了平衡。这样的接触级称为理论级或理想级。在理论级中，液体并未达到饱和。

1.1.3 溢流与底流平衡关系的表达

浸出过程是指将一定量的溶剂和固体物料加入浸出器（或称萃取器）中，使之充分混合。经充分长时间的接触达到平衡后，分为上层澄清液和底部残渣，然后将它们分离，上层澄清液称为溢流，底部残渣称为底流。

底流中除所含的惰性固体之外，尚有固体内部的液体和外部的液体。所有随惰性固体一起排出的液体均被视为与固体依附在一起。如果此浸出器为一理论级，则底流液体中的溶质浓度等于溢流中的溶质浓度。

在三角形相图上, 如果溢流中不含惰性固体, 则其组成点必位于 AS 边上, 如图 9-3 中 E 点。底流则可看做由一定量的惰性固体和一部分夹带的其他组成即与溢流相同的溶液混合而成, 故其组成必位于 BE 联线上, 如图 9-3, 设其状态点为 R 。

浸出操作可以连续进行, 也可以间歇进行, 间歇操作时, 各股物料的量以 kg 表示; 连续操作时, 以质量流量 kg/s 表示。以 y_A 表示溢流中溶质 A 的浓度, 以 x_A 表示底流中溶质 A 的浓度。

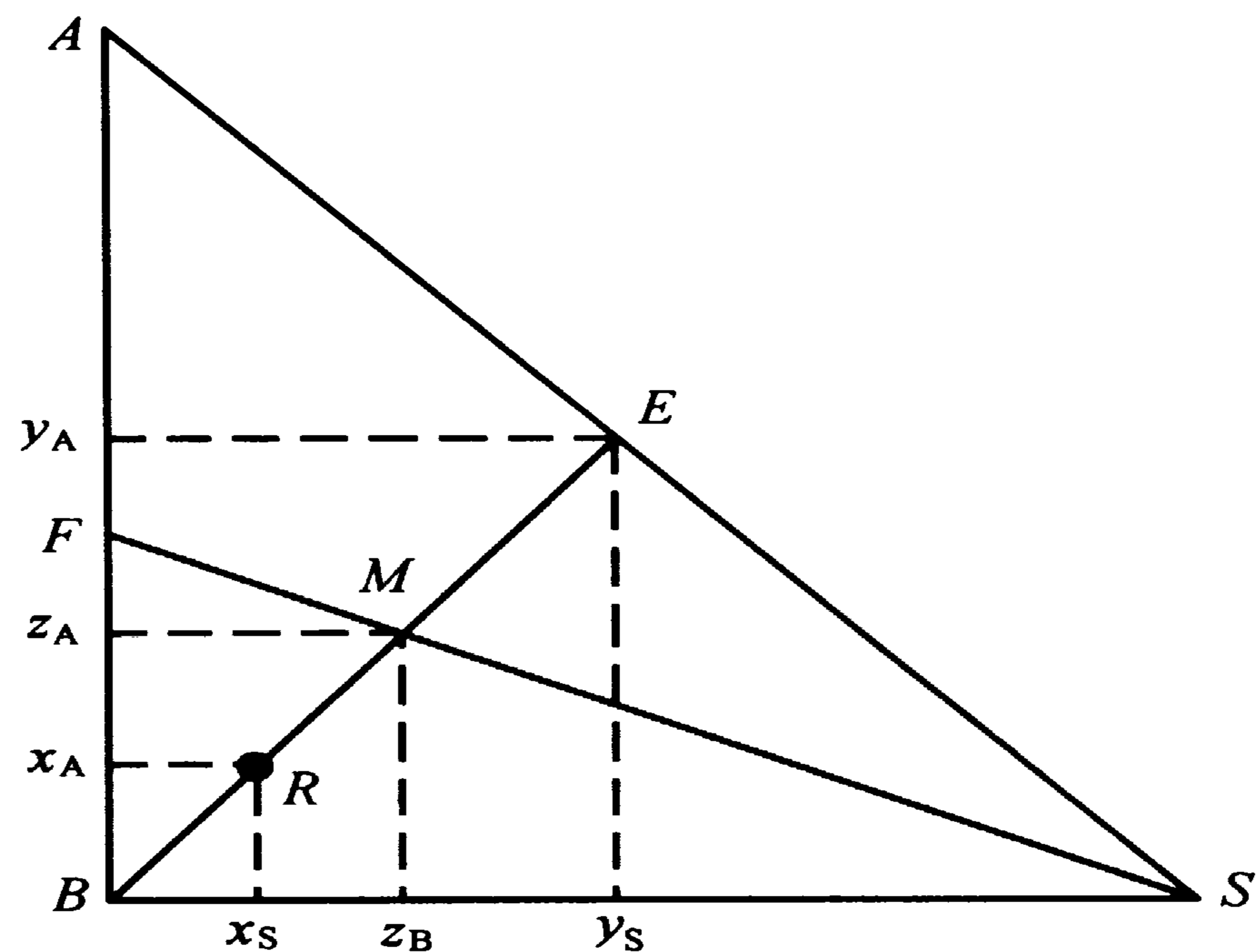


图 9-3 浸出操作中溢流与底流的平衡关系及单级浸出

1.1.4 杠杆规则

在浸出操作计算中, 平衡各相之间的相对数量经常需要利用杠杆规则来确定, 现将杠杆规则证明如下:

如图 9-3, 假设混合物量为 M , 其组成为 z_A 、 z_B 、 z_S ; 溢流 E 组成为 y_A 、 y_B 、 y_S ; 设底流的组成为 BE 联线上的 R 状态点, 其组成为 x_A 、 x_B 、 x_S , 则

$$\text{总物料衡算} \quad M = E + R \quad (9-1)$$

$$\text{对组分 A 的物料衡算} \quad Mz_A = Ey_A + Rx_A \quad (9-2)$$

将式 (9-1) 代入式 (9-2) 并整理得

$$E(y_A - z_A) = R(z_A - x_A)$$

即
$$\frac{E}{R} = \frac{z_A - x_A}{y_A - z_A} \quad (9-3)$$

根据三角形相似定律, 得

$$\frac{E}{R} = \frac{z_A - x_A}{y_A - z_A} = \frac{\overline{RM}}{\overline{ME}} \quad \text{即} \quad \frac{E}{R} = \frac{\overline{RM}}{\overline{ME}}$$

式中: \overline{RM} 、 \overline{ME} 分别为线段的长度; E 、 R 分别为溢流和底流量, 单位 kg 或 kg/s (用状态点的符号同时表示该状态点的物料量, 以下均用这种方法表示)。

$$\text{同理, 可得} \quad \frac{E}{M} = \frac{\overline{RM}}{\overline{RM}}; \quad \frac{R}{M} = \frac{\overline{EM}}{\overline{RE}} \quad (9-4)$$

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{SM}}{\overline{MF}}; \frac{F}{M} = \frac{\overline{SM}}{\overline{FS}}; \frac{S}{M} = \frac{\overline{FM}}{\overline{FS}} \quad (9-5)$$

同样可由杠杆规则可知点 R 的位置必满足如下的关系:

$$\frac{\overline{BR}}{\overline{RE}} = \frac{\text{惰性固体的带液量}}{\text{惰性固体量}}$$

1.1.5 单级浸出过程的表示

如图 9-3 所示, 被浸取的原料与溶剂混合, 原料组成点 F 位于 AB 边上, 加入纯溶剂 S 后, 混合物总组成 M 点必位于 SF 连线上; 其位置由溶剂对原料量之比决定, 经充分长时间接触达到平衡后, 分成溢流和底流, 其组成点分别为 E 和 R 点。

1.2 浸出速率与溶剂的条件

浸出速率的大小, 涉及生产效率及生产成本, 溶剂的浸出特性及分离回收成本, 同样是必须考虑重要因素。决定浸出速率的主要因素有: 接触表面积、溶质的浓度差、温度及溶剂流速等。

浸出过程也就是溶质从固相向溶剂相的传递过程, 其过程一般可被分解为以下 3 个阶段: ①溶剂浸润, 进入固体内, 同时溶质溶解于溶剂中。②溶解的溶质从固体内部液体中扩散到固体表面。③溶质继续从固体表面通过液膜扩散, 到达外部溶剂主体。溶质与溶剂的比例, 直接影响浸出速率和效率。溶剂含溶质趋于饱和, 浸出现象即受到限制, 上述 3 个阶段均停止进行。故需要选用合适的溶剂。此外, 由于固体物料内部结构非常复杂, 溶质在物料内的扩散速率也很难估计, 一般表述溶质由固体表面饱和溶液层向外部稀溶液的浸出速率时, 常用下式表示:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{KA}{V} (x_a - x) \quad (9-6)$$

式中: $\frac{dW}{d\tau}$ 为溶质浸出速率; A 为固液接触面积; x 为溶剂内溶质的浓度; x_a 为固体表层溶质的浓度; K 为质量传送系数。

对简单浸出装置, 浸出液的总体积 V 为定值, 故有下列关系式:

$$dW = dx$$

因此可得 $\frac{dx}{d\tau} = \frac{KA}{V} (x_a - x)$ (9-7)

积分区间 $\tau: 0 \rightarrow \tau$

$$x: x_0 \rightarrow x$$

则, $\int_{x_0}^x \frac{dx}{x_a - x} = \int_0^\tau \frac{KA}{V} d\tau$

得: $\ln \frac{x_a - x_0}{x_a - x} = \frac{KA}{V} \tau$ (9-8)

如最初所使用溶剂为新溶剂, 则 $x_0 = 0$

$$\ln \frac{x_a}{x_a - x} = \frac{KA}{V} \tau$$
 (9-9)

从式 (9-9) 得知, 溶液以指数速率趋向于饱和状态, 根据上式可说明影响浸出速率的因素如下:

(1) 固液接触表面积 固液接触表面 (A) 与浸出速度呈正比关系。物料经过破碎或切片后表面积增加, 伴随溶质溶出距离的减小, 所以浸出速率大为增加。图 9-4 大豆以己烷浸出时, 其压片厚度与浸出速率的关系。压片越薄, 浸出速率越大。但应注意, 物料如果过度破碎, 往往会阻碍溶剂在罐内的流动, 并导致一些杂质成分流入溶液中, 反而造成分离困难。

(2) 溶质浓度差 固体表层与外层溶液之间的溶质浓度差, 也与浸出速度呈正比。选择溶剂时, 应注意粘度不宜太大, 以避免因溶剂循环流动困难而不能确保应有的浓度差。在浸取方式中, 逆流法较能维持一定的浓度差距, 故逆流浸出效率比单级或多级并流式浸出效率高。图 9-5 列出了典型的并流和逆流浸出效率的比较。

(3) 温度 在较高的温度下进行浸出操作, 可提高溶质的扩散速度, 同时降低溶液的粘度, 对提高浸出速率有利, 但温度受物料特性的限制, 特别是热敏性物料, 温度不能过高。

(4) 溶剂流速 溶剂流过物料表面时, 流速大而且呈湍流流动状态时, 其浸出速率较大。在食品浸出过程中, 溶剂常借以重力、泵或采用机械搅拌方式, 促进溶剂流动, 加快浸出速率。

(5) 溶剂的条件 浸出的目的是通过溶剂的溶离, 使溶质与物料分离并纯化。因此溶剂的选择对浸出操作也有很大的关系, 以下几点在选择溶剂时应予考虑:

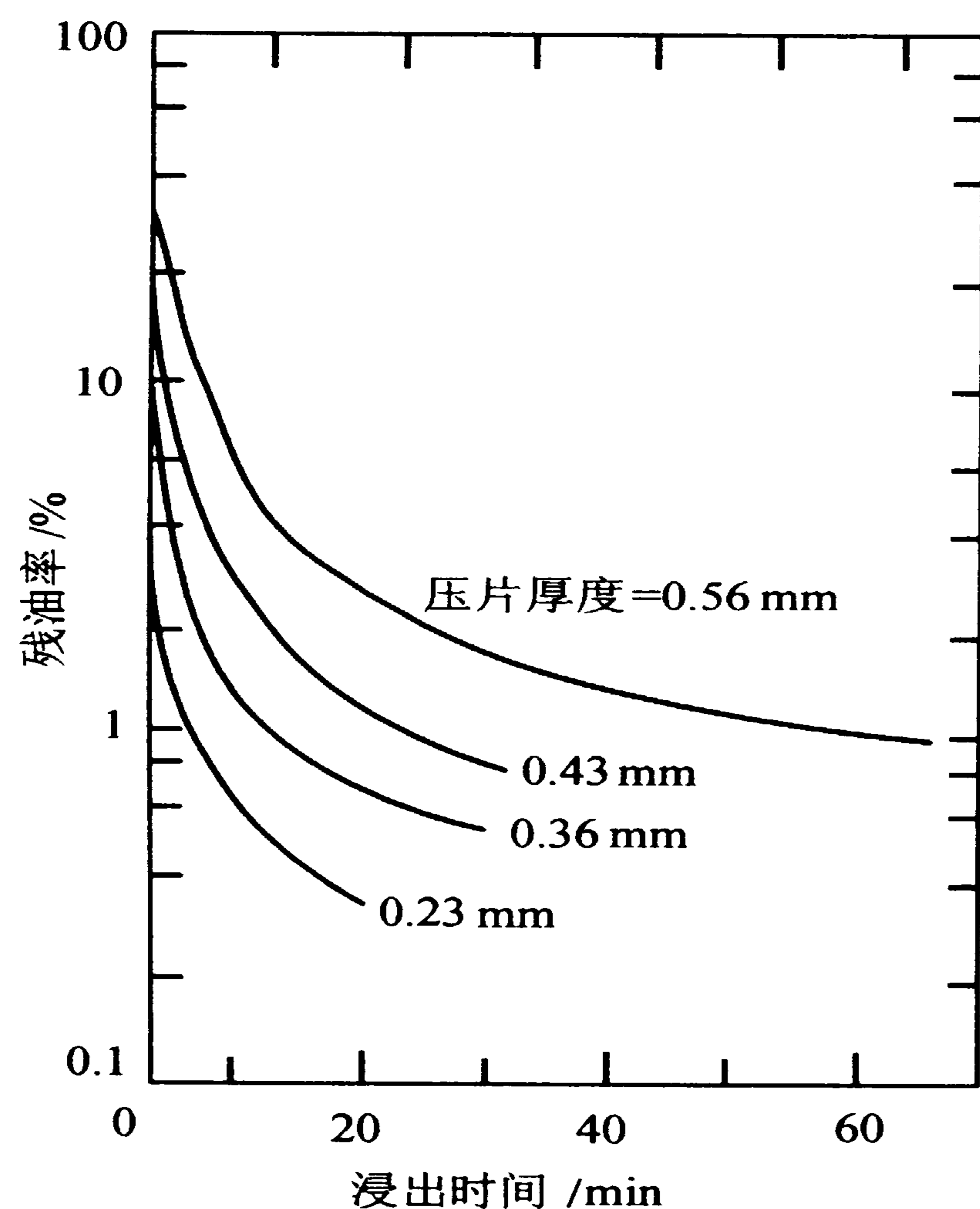


图 9-4 大豆以己烷浸出时，其切片厚度与浸出速度的关系

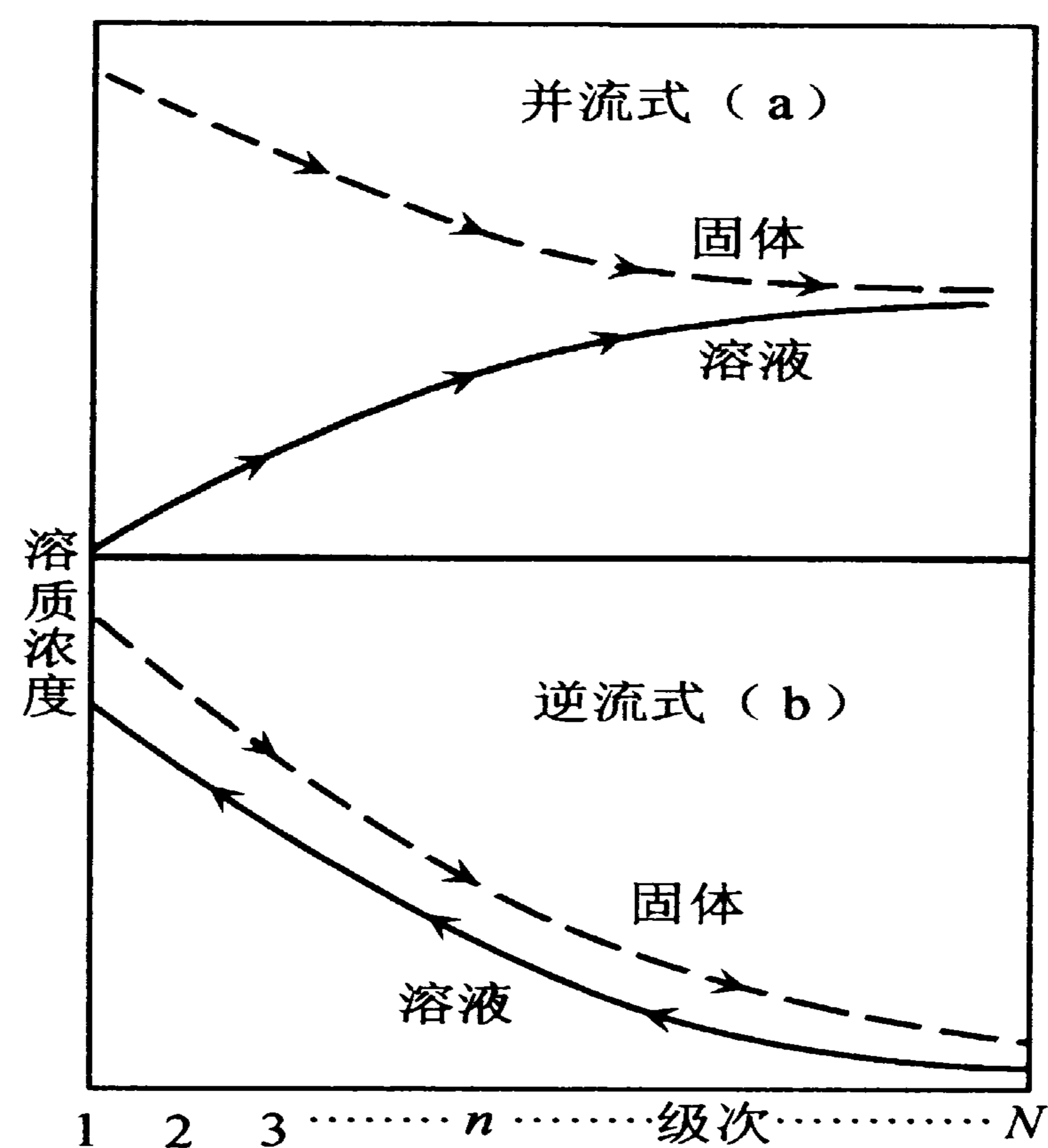


图 9-5 并流式与共流式浸出效率的比较

①安全性及化学稳定性:溶剂本身应无毒,且不易分解变质,不与物料中的成分发生化学反应,保证浸出成分的安全性,这一点对食品生产尤为重要。另外,溶剂的挥发性不宜过高,否则溶剂极易挥发散失造成环境污染,甚至导致燃烧爆炸。

②溶解选择性:所选的溶剂应对所需浸出的成分有较高的溶解度,而对其他的不需要浸出的成分有较小的溶解度。若选用选择性好的溶剂,则溶剂用量可以减少,而且所得产品质量也较高。

③溶剂的物理性质:

a. 密度:物料与溶剂之间的密度差将影响浸出操作。密度相近,易于混合和分散,但分离较困难;反之亦然。混合和分离直接影响工作的效率。加强浸出过程的混合和分散,宜采用密度相近的溶剂进行浸出操作,这样对提高整体的经济性较为有利。

b. 界面张力:物系的界面张力较大时,细小的液滴比较容易聚结,有利于两相分层,但分散程度较差。界面张力过小,易产生乳化现象,使两相较难分层。在实际操作中,液滴的聚结更为重要,故一般都选用界面张力较大的溶剂。

c. 其他：为了便于操作、输送和储存，溶剂粘度与凝固点应较低，并应具有不易燃、毒性小的优点。

④溶剂回收的难易：一般回收溶剂要用蒸馏方法，所以在浸出操作中溶剂回收过程是消耗操作费用最多的部分。有时某种溶剂具有上述许多良好的性能，但仅由于回收困难，也往往不能采用，所以溶剂回收的难易关系很大，在选择溶剂时应充分考虑。若溶质与溶剂的分离不能用蒸馏方法时，则应考虑其他回收方法。如降低浸出相的温度使溶质结晶析出而与溶剂分离，或采用化学方法处理使溶质与溶剂分离。

⑤经济指标：尽管在工业生产中溶剂通常是循环使用的，但也会有一定数量的消耗。因此所选用的溶剂价格应较低，而且来源应较充分，否则在工业生产中也难以采用。

1.3 浸出操作的流程

浸出操作通常采用的三种基本流程即：简单接触法、多级接触法和连续微分逆流接触法，现分别介绍如下：

(1) 简单接触法 所谓简单接触法，即指分批式单级接触法，使溶剂添加到装有物料的浸取器中，经过搅拌浸出，使浸出液与浸剩物加以分离后，重复另一次同样操作，如图 9-6 (a) 所示。简单接触法设备简单，但生产能力小，浸出效率也低。

(2) 并流多级接触法 数组简单接触法浸出装置依序排列，如图 9-6 (b) 所示为并流多级接触法。工作时每组装置称为一级，物料 F 由第一级进入后，与溶剂 S_1 互溶完成第一级浸出，并得浸出液 V_1 ，所获浸剩物作为第二级的物料 L_1 。同理，第三级的物料 L_2 为第二的浸剩物，依次类推。但各级每次加入的溶剂 (S_1 、 S_2 、 $S_3 \cdots S_n$) 均为纯溶剂。此法由简单接触法改进而成，其依据是将溶剂分少量多次进行浸出，其效率大于同量溶剂一次浸出的原理。

(3) 逆流多级接触法 逆流多级接触法是将数个浸出装置串联，如图 9-6 (c) 所示，物料 F 由第一级进入，所获浸剩物作为第二级的物料 L_1 ，同理依次类推。溶剂则从第 n 级进入，第 n 级所获浸出液作为第 $n-1$ 级的溶剂，依次逆向而上，最后于第一级流出，其物料与溶剂因互为逆向，故称逆流法。逆流多级接触法具有溶剂用量少，浸出效率高，浸出液中所含溶质的溶度高等优点。

(4) 连续微分逆流接触法 所谓连续微分逆流触法是指在浸出装置内，物料

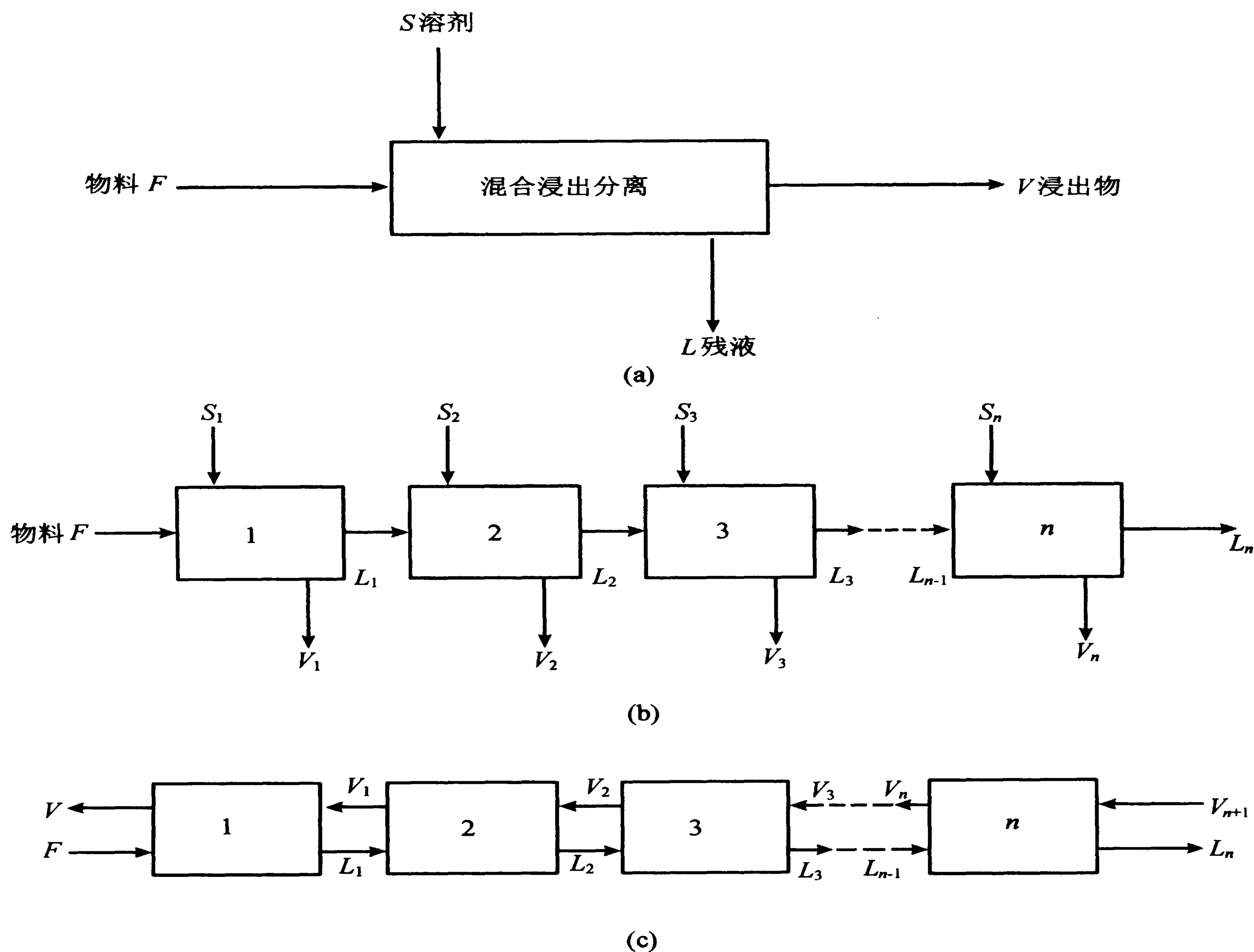


图 9-6 浸出操作的三种基本流程

与溶剂互成逆向连续接触的浸出操作。物料可经由填料塔借重力或螺旋输送机的推力与溶剂呈逆向流动，故连续微分多级接触法实质是逆流多级接触法的自动化改进型式。

1.4 浸出操作计算

1.4.1 浸出级数的计算

浸出操作计算的目的是确定：①浸出所需的时间；②浸出器的大小；③溶剂

的需要量；④浸出器的级数。

浸出所需的时间决定于浸出的速率。前已述及，在理论上浸出完毕后，固体中残留的溶质（被浸出组分）量与浸出时间存在一定的函数关系。由于浸出机理的复杂性，这个关系常凭实际经验来确定。因此浸出所需的必要时间也必取决于实际经验。

浸出器的大小，通常也凭经验确定。浸出器的总容积可跟据混合物料和溶液所占的容积，加上所有容器内附属设备（如搅拌器、换热管等）所占的容积，此外，再留有 30% 的自由容积。

溶剂的需用量可根据浸出过程中物料的开始和终了情况，由物料衡算式求出。

在多级逆流接触的浸出中，浸出器的数目（级数）是重要的计算项目。多级浸出级数的计算建立在理论级数的基础上。实际上由于接触时间不可能无限延长，惰性固体也不可能对浸出的溶质绝无吸附作用等，所以浸出的浓度变化也就不可能达到平衡。这样，实际所需的级数就要比理论级数为多。理论级数与实际级数之比，称为效率。即：

$$\eta = \frac{\text{理论级数}}{\text{实际级数}} = \frac{N_T}{N_R}$$

级效率 η 由经验确定。

1.4.2 浸出级数的计算方法

(1) 浸出级数的代数算法 代数算法主要适用于恒底流的情况。所谓恒底流，即底流中的溶液量对每一级而言均相同。根据这一定义，若溢流中无固体，固体全在底流中，则底流中固体量及溶液量均保持不变，亦即底流总量保持不变，从而溢流量保持不变。理论上，恒底流必然伴随恒溢流。

如图 9-7 所示 N 级系统，设进入第一级的原料量为 F ，各级的底流量以惰性固体所持的液量为 L ，以逆流方式进入末级的溶剂量为 S ，逐级流动的溢流量为 V ，则必有 $V = S$ 。

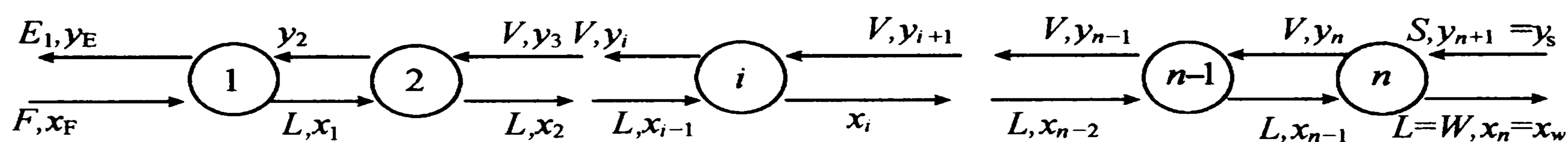


图 9-7 多级逆流浸出系统

现取第 i 理论级分析, 若以 y_i 表示离开第 i 级的溢流浓度 (质量分数), x_i 表示离开第 i 级底流所持溶液的浓度。

第 i 级的溶质物料衡算式的通式为:

$$Vy_i + Lx_i = Vy_{i+1} + Lx_{i-1}$$

因为是理论级, 故, $x_i = y_i$, 并令 $\alpha = \frac{V}{L}$ (对恒底流, 比值 α 为常数) 则上式变为:

$$x_{i-1} = (\alpha + 1)x_i - \alpha x_{i+1}$$

对第 N 级 (末级): $x_{N-1} = (\alpha + 1)x_N - \alpha x_{N+1}$

$$\begin{aligned} \text{对第 } N-1 \text{ 级: } x_{N-2} &= (\alpha + 1)x_{N-1} - \alpha x_N \\ &= (\alpha + 1) [(\alpha + 1)x_N - \alpha x_{N+1}] - \alpha x_N \\ &= (\alpha^2 + \alpha + 1)x_N - \alpha(\alpha + 1)x_{N+1} \end{aligned}$$

依次类推

$$\begin{aligned} \text{对第二级: } x_1 &= (\alpha^{N-1} + \alpha^{N-2} + \dots + 1)x_N - \alpha(\alpha^{N-2} + \alpha^{N-3} + \dots + 1)x_{N+1} \\ &= \frac{1 - \alpha^N}{1 - \alpha}x_N - \alpha \cdot \frac{1 - \alpha^{N-1}}{1 - \alpha}x_{N+1} \end{aligned}$$

对第一级, 由于溢流量 $E \neq V$, 底流的溶液量也不等于原料中所含的溶液量, 故不可应用通式。如对全系统进行物料衡算, 便得:

$$Ey_E + Lx_N = Fx_F + Vy_{N+1}$$

第一级的溢流底流比不同于其他各级, 令: $\alpha_1 = \frac{E}{L}$

由于, $y_E = x_1$, 故有:

$$\alpha_1 L = \left[\frac{1 - \alpha^N}{1 - \alpha} + \alpha \frac{1 - \alpha^{N-1}}{1 - \alpha} y_{N+1} \right] + Lx_N = Fx_F + Vy_{N+1}$$

$$\begin{aligned} \text{整理得: } Lx_N \left(\alpha_1 \frac{1 - \alpha^N}{1 - \alpha} + 1 \right) - L \frac{1 - \alpha^{N-1}}{1 - \alpha} y_{N+1} \left(\alpha_1 \cdot \alpha \frac{1 - \alpha^{N-1}}{1 - \alpha} \right) - \\ Vy_{N+1} = Fx_F \end{aligned}$$

即

$$Lx_N \left(\alpha_1 \frac{1 - \alpha^N}{1 - \alpha} + 1 \right) - Vy_{N+1} \left(\alpha_1 \frac{1 - \alpha^{N-1}}{1 - \alpha_1} + 1 \right) = Fx_F$$

两端除 Lx_N 以后经整理而得：

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} &= \left(1 + \alpha_1 \frac{1 - \alpha^N}{1 - \alpha}\right) - \frac{Sy_s}{Lx_w} \left(1 + \alpha_1 \frac{1 - \alpha^{N-1}}{1 - \alpha}\right) \\ &= \left(1 + \alpha_1 \frac{1 - \alpha^N}{1 - \alpha}\right) - \frac{y_s}{x_w} \left(\alpha + \alpha_1 \frac{\alpha - \alpha^N}{1 - \alpha}\right) \end{aligned} \quad (9-10)$$

如果加入末级的溶剂中不含溶质，即 $y_s = 0$ ，则有：

$$\frac{1}{R} = 1 + \frac{1 - \alpha^N}{1 - \alpha} \alpha_1 \quad (9-11)$$

其中 $R = \frac{Lx_w}{Fx_F}$

式中： R 为随残渣排走的溶质量与原料所含的溶质量之比，可称为残渣率或损失率； x_w 为残渣中溶液的浓度； x_F 为原料中溶质浓度，其计算基准与原料的基准相同； α 为恒底流的溢流-底流比，即等于 $\frac{V}{L}$ ； α_1 为第一级的溢流-底流比，即等于 $\frac{E}{L}$ ， E 为最后浓液产品量； S 为进入末级的溶剂量； y_s 为进入末级溶剂中的溶质浓度，如不含溶质，则 $y_s = 0$ ； N 为多级浸出的理论级。

【例 9-1】 某甜菜制糖厂，以水为溶剂每小时处理 100 t 甜菜片。甜菜含糖 12%，水 48%，甜菜渣 40%，出口溶液含糖 15%。设浸出系统为多级逆流接触浸出，每一个浸出器内溶液与甜菜片有充分时间达到平衡，而且每吨甜菜渣含溶液 3 t。今拟回收甜菜片中含糖的 97%，若级效率为 70%，问此系统需要几个浸出器？

解：以 1 h 为计算基准：

100 t 甜菜片产生 40 t 菜渣，而每吨菜渣含 3 t 溶液，故每一浸出器中的料浆为 160 t。

甜菜中的含糖量 $x_F = 0.12$

甜菜料浆总共含糖量 $12 \times 0.03 = 0.36$ (t/h)

浓溶液中的含糖量 $12 \times 0.97 = 11.64$ (t/h)

损失率 $R = \frac{0.36}{12}$

出口溶液的浓度 $y_A = 0.15$

浸出液的总量 $E = \frac{11.64}{0.15} = 77.6$ (t/h)

根据全浸出液的总物料衡算 $100 + S = 77.6 + 160$

故加入纯试剂量（水） $S = 137.6$ (t/h)

假设底流为常数，则溢流也为常数

溢流量 $V = S = 137.6$ (t/h)

底流量 $L = 3 \times 40 = 120$ (t/h)

$$\alpha = \frac{V}{L} = \frac{137.6}{120} = 1.15$$

$$\alpha_1 = \frac{E}{L} = \frac{77.6}{120} = 0.647$$

代入公式 (9-11) $\frac{1}{R} = \frac{12}{0.36} = 1 + 0.647 \frac{1 - 1.15^N}{1 - 1.15}$

解出得 $N = 15.3$ 即 $N_T = 15.3$ 故，理想浸出器为 15.3 个

实际级数 $N_R = \frac{N_T}{\eta} = \frac{15.3}{0.7} = 21.86$

故实际浸出器为 22 个。

(2) 浸出级数的三角形相图算法 如图 9-8 所示，为三级逆流操作流程， E 为第一级溢流， V_2 ， V_3 分别表示第 2 级、第 3 级溢流， L_1 ， L_2 ， L_3 分别表

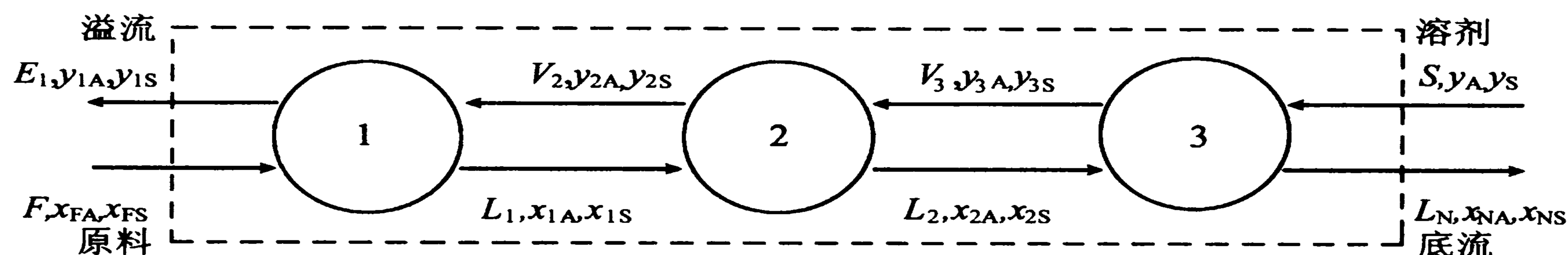


图 9-8 三级逆流浸出

示各级底流，其中 $L_3 = W$ 为末级排出的残渣。

设溢流中不含惰性固体，则溢流为溶质 A 和溶剂 S 的二元混合物。底流则为三元混合物。在图 9-8 中第一个下标为浸出级序号，第二个下标表示组分。

由原料和底流中惰性固体的物料衡算可知：

$$Fx_{F,B} = L_1x_{1B} = L_2x_{2B} = L_3x_{3B} \quad (9-12)$$

设单位质量惰性固体所持有的溶液量为 K_1 ，则 L_1 中的溶液量为 $K_1 L_1 x_{1B}$ ，其所含的溶质量为 $y_{EA} K_1 L_1 x_{1B}$ ，故 L_1 中溶质 A 的分率为：

$$x_{1A} = \frac{y_{EA} K_1 L_1 x_{1B}}{K_1 L_1 x_{1B} + L_1 x_{1B}} = y_{EA} \frac{K_1}{1 + K_1} \quad (9-13)$$

同理，对 L_2 、 L_3 有：

$$x_{2A} = y_{2A} \frac{K_2}{1 + K_2}; \quad x_{3A} = y_{3A} \frac{K_3}{1 + K_3} \quad (9-14)$$

而 L_1 中惰性固体分率则为：

$$x_{1B} = \frac{L_1 x_{1B}}{K_1 L_1 x_{1B} + L_1 x_{1B}} = \frac{1}{1 + K_1} \quad (9-15)$$

同理，对 L_2 、 L_3 有

$$x_{2B} = \frac{1}{1 + K_2}; \quad x_{3B} = \frac{1}{1 + K_3} \quad (9-16)$$

恒底流意义即为各级底流中惰性固体的持液量相等，

故： $K_1 = K_2 = K_3 = K$

此时有 $x_{1B} = x_{2B} = x_{3B} = \frac{1}{1 + K}$

$$\frac{x_A}{y_A} = \frac{x_{1A}}{y_{EA}} = \frac{x_{2A}}{y_{2A}} = \frac{x_{3A}}{y_{3A}} = \frac{K}{1 + K}$$

由此可知，恒底流情况下 $x_B = \text{常数}$ ，从而 $x_A + x_S = \text{常数}$ ，换言之，底流组成在三角形相图上为一条平行于斜边的直线 mn 。如将 B 和 mn 上任一点 L 相连并延长交斜边于 V ，则点 L 分线段 BV 为 BL 和 LV 两部分，线段 BL 与 LV 的长度之比即为底流中溶液量与惰性固体量之比。由于底流中溶液的组成与溢流组成相同，故点 V 亦代表溢流的组成，参阅图 (9-9)。

三级逆流浸出在三角形相图上的表示方法见图 9-10。由各级的物料衡算得如下关系：

$$E - F = V_2 - L_1 = V_3 - L_2 = S - W = \Delta = \text{常数}$$

按杠杆规则，在相图上 Δ 代表线段 EF 、 V_2L_1 、 V_3L_2 和 SW 的共同外分点，即为它们的延长线的交点，此点称为差点，亦称操作点。而三条平衡线 V_3L_3 (V_3W)、 V_2L_2 、 V_1L_1 (EL_1) 分别代表三个理论级。

作图方法是先根据总物料衡算确定第四个点，然后连结 EF 和 SW ，其延长线的交点即为差点 Δ 。然后联结 B 、 W ，延长得斜边上交点，将此交点和 Δ 点相连而成的直线与 mn 线相交于一点，再将此点和 B 相连并延长到斜边上得第二个交点，如此继续进行，直至斜边上交点跨过斜边上 E 点为止。另外，也可

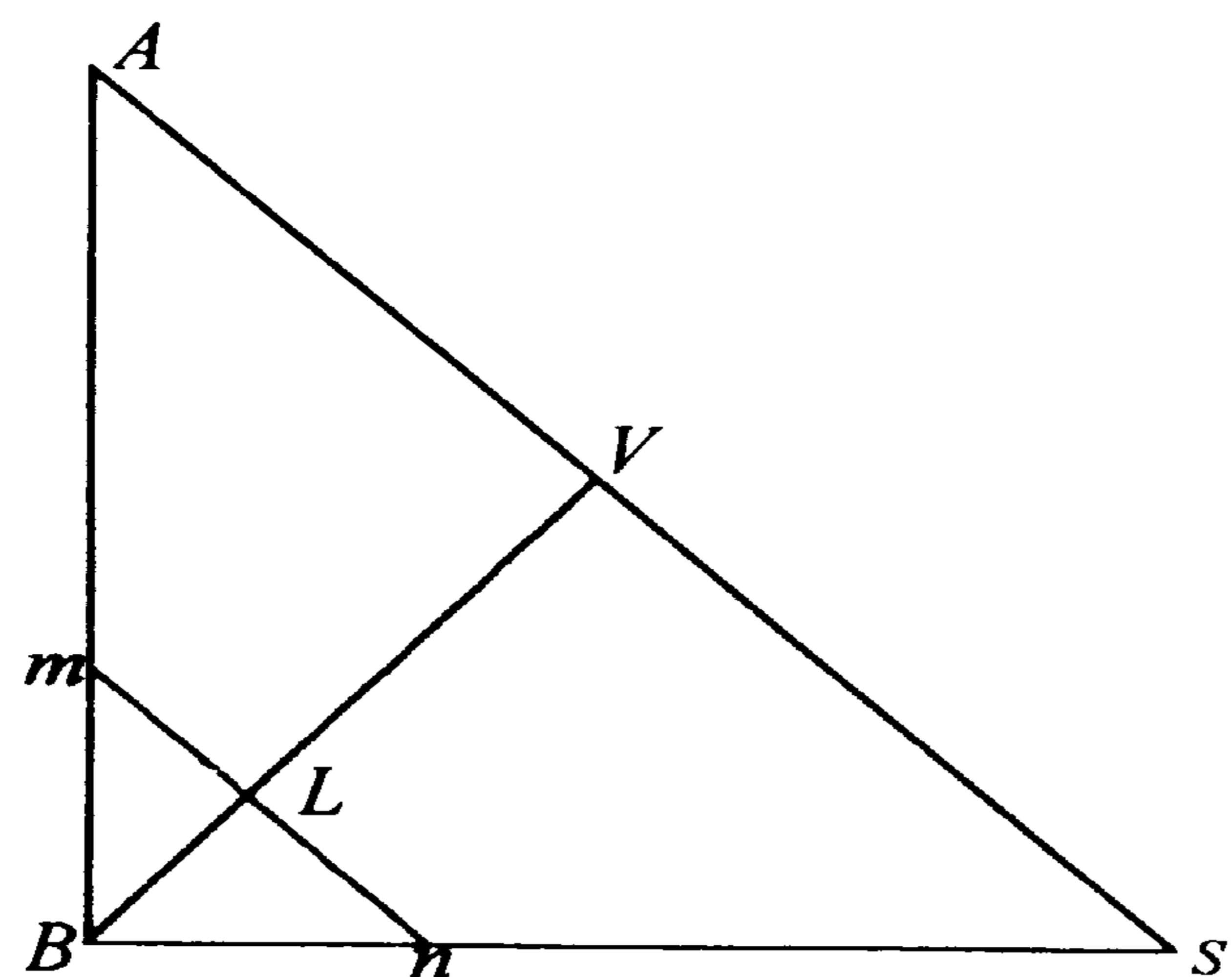


图 9-9 底流和溢流组成的表示

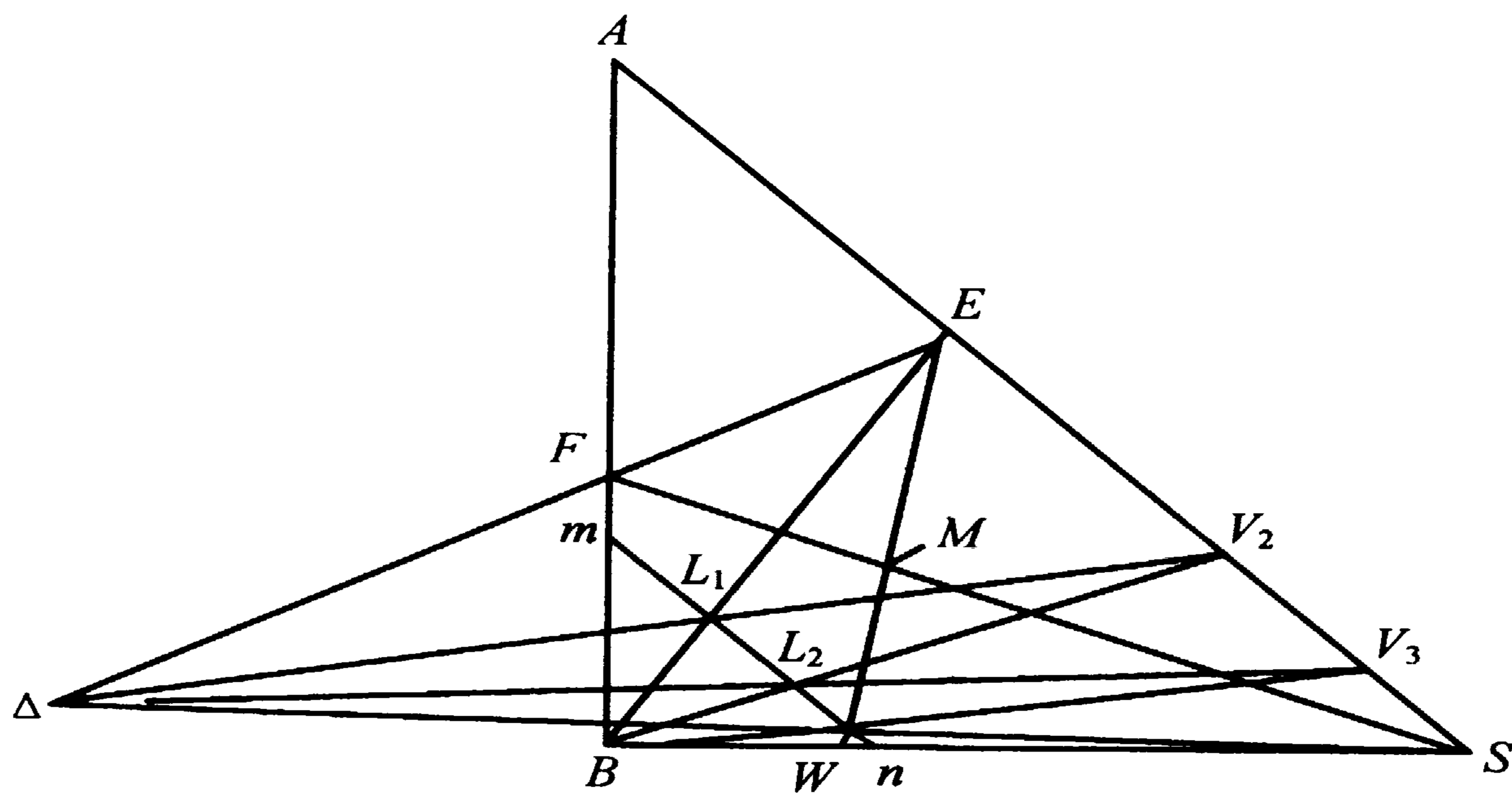


图 9-10 三级逆流浸出在三角形相图图解法

采用相反的方法，从 BE 线开始求理论级数。

上述差点的关系式不仅对恒底流适用，底流量变化时，同样也适用。只要用实验方法，求出底流曲线，仍可按上述方法求出理论级数。此时底流曲线不再是平行于斜边的直线。底流发生变化的一般情况如图 9-11 中 mn 所示的曲线。

[例 9-2] 将某种鱼类的鱼肝用二乙醚进行鱼肝油的多级逆流浸出。粒状鱼肝所持的溶液量经实验测定为溶液组成的函数，其数据见附表 1。已知新鲜鱼肝含油 25.7%，鱼油回收率为 97%，最后浸出液含油 70%，若级效率为 70%，试求所需的浸出级数。

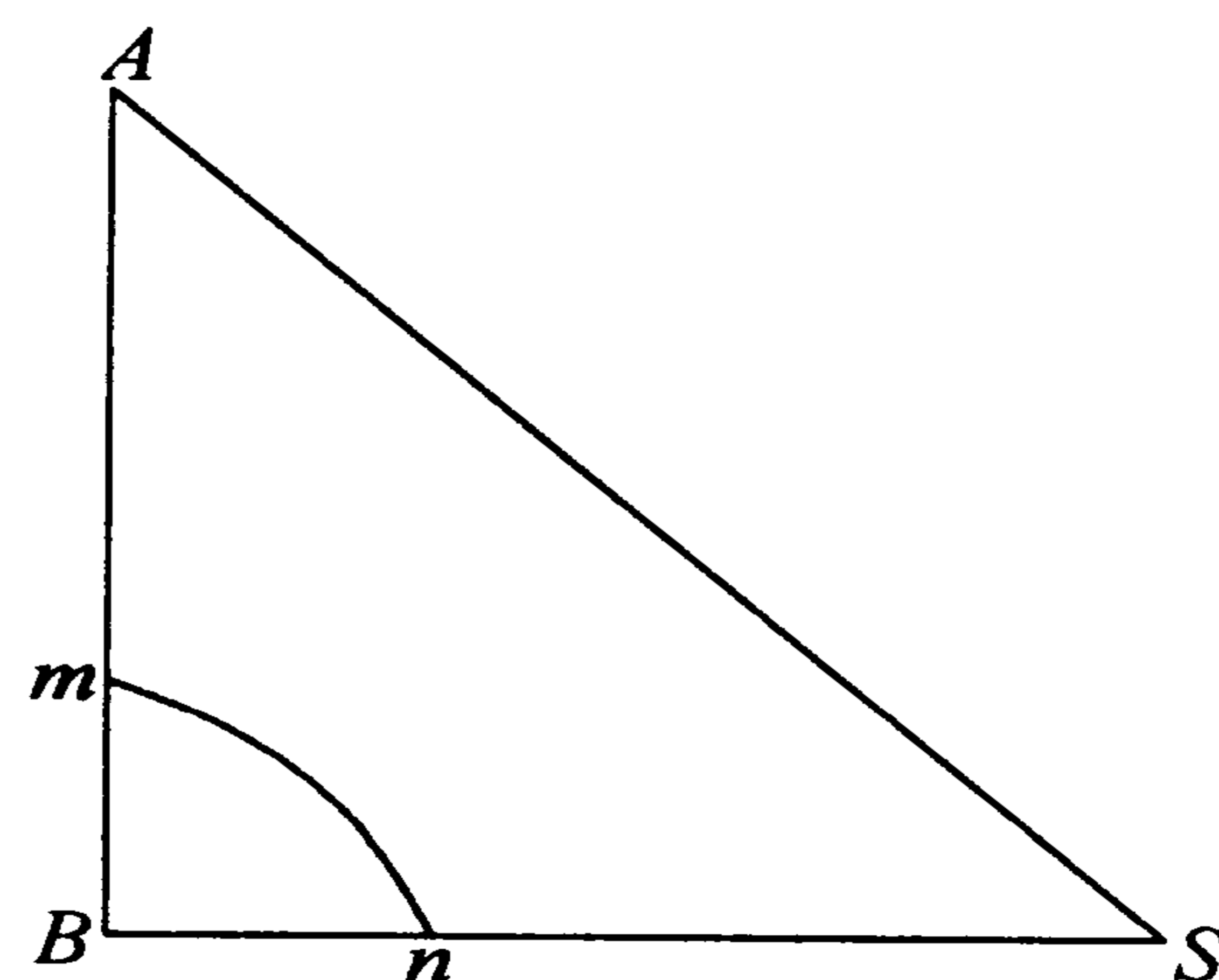


图 9-11 变底流曲线的形状

附表 1

y_A	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.672	0.765	0.810
K	0.205	0.242	0.286	0.339	0.405	0.489	0.600	0.650	0.700	0.720

解：分以下几个步骤进行：

(1) 计算 x_S 和 x_A 值，画出底流曲线

$$x_A = y_A \frac{K}{1+K}; \quad x_B = \frac{1}{1+K}$$

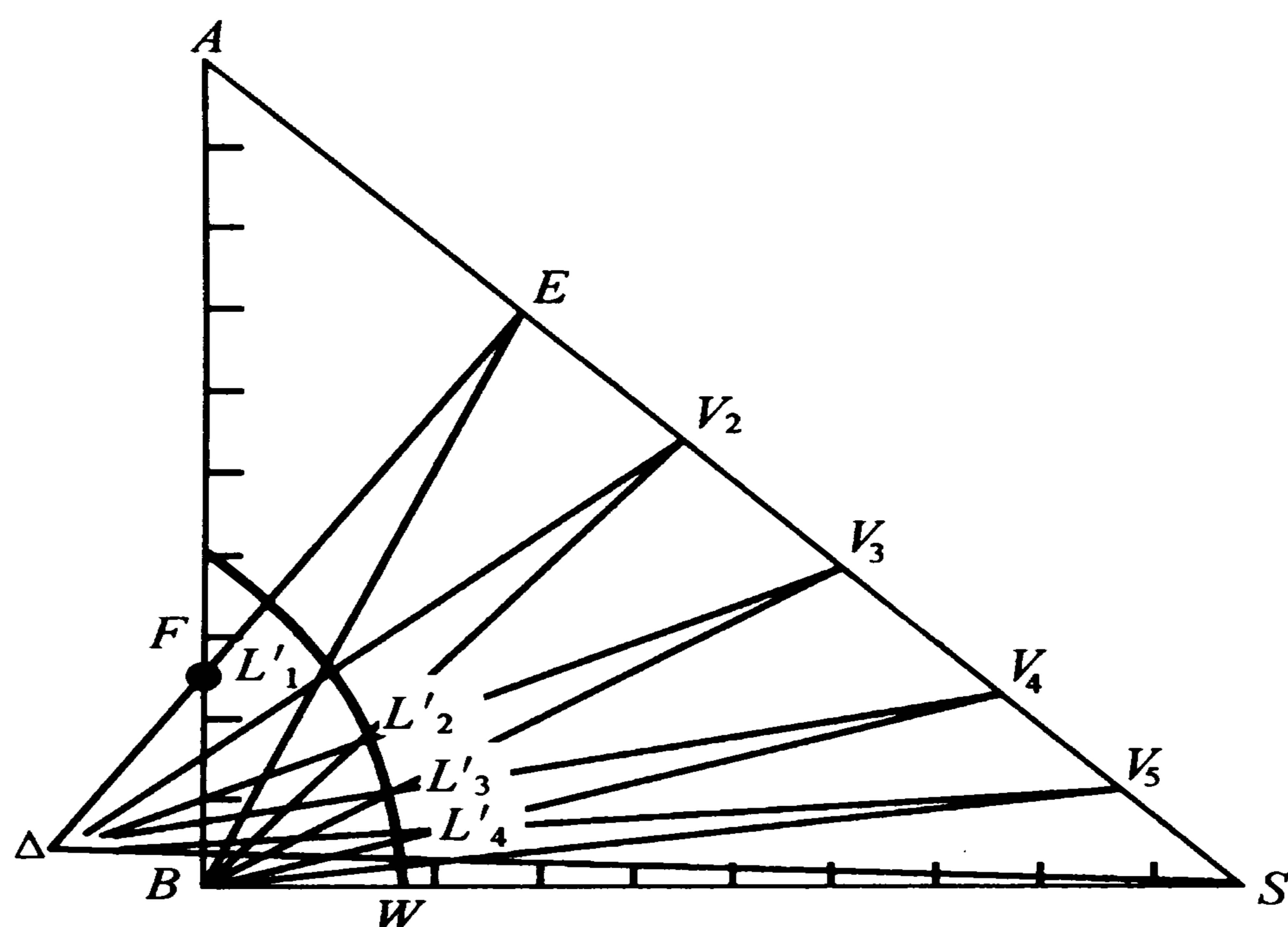
$$x_S = 1 - x_A - x_B = \frac{K}{1+K} (1 - y_A)$$

计算结果列表如附表 2。

附表 2

x_A	0	0.019 5	0.044 4	0.076 0	0.115	0.164	0.224	0.264	0.315	0.338
x_S	0.170	0.175	0.178	0.177	0.173	0.164	0.150	0.129	0.097	0.079 5

按附表 2 的 x_A 、 x_B 值画出如附图中所示的底流曲线。



例 9-2 附图

(2) 计算 y_{FA} , y_{EA} , y_{WA} , 画出 F , E , W 三点: 已知, $x_{FA} = 0.257$, $x_{EA} = 0.70$, 据此画出 F 及 E 点。如果以 100 kg 原料为基准, 则原料所含鱼油量为 25.7 kg, 惰性固体量为 74.3 kg, 浸出液中含油为 $25.7 \times 0.97 = 24.9$ kg, 浸出液量为:

$$E = \frac{24.9}{0.7} = 35.7 \text{ (kg)}$$

浸出液中的溶剂量为:

$$35.7 - 24.9 = 10.8 \text{ (kg)}$$

设进入系统的新鲜溶剂量为 S , 则 S 分为两部分: 一部分 (即 10.8 kg) 存在于浸出液中, 另一部分 (即 $S - 10.8$ kg) 存在于残渣所持的溶液中。

残渣溶液中的油量为 $25.7 \times 0.03 = 0.771$ (kg)

残液量 $W = 74.3 + 0.771 + (S - 10.8)$

残渣液量 $W = 0.771 + (S - 10.8)$

$$\text{故 } x_{WA} = \frac{0.771}{74.3 + 0.771 + (S - 10.8)} = \frac{0.771}{64.3 + S}$$

$$x_{WB} = \frac{74.3}{74.3 + 0.771 + (S - 10.8)} = \frac{74.3}{64.3 + S}$$

由两式消去 S , 得: $\frac{x_{WA}}{x_{WB}} = \frac{0.771}{74.3}$

在三角形相图 BA 边上, 按 $74.3:0.771$ 的比例截出一点, 将此点与 S 点联成直线, 它与底流曲线的交点即为 W 点。

(3) 求理论级数和实际级数如附图所示, 求得理论级数 $N_T = 5$ 故实际级数

$$N_R = \frac{N_T}{\eta} = \frac{5}{0.7} = 7.15$$

取 $N_R = 8$ 级。

1.5 浸出装置

在食品工业中, 浸出操作按作业方式通常可分为: 单级间歇式、多级接触式和连续式接触式 3 种基本方式。多级接触式浸出器可视作若干个单级的串联, 连续式接触式浸出器一般指原料和溶剂作连续逆流流动或移动, 其关键是如何实现固体物料的移动。就物料和溶剂间的接触情况而言, 又有浸泡式、渗滤式和两种结合的接触方式。

(1) 单级浸出罐 单级浸出罐即采用单级间歇式操作方式。单级浸出罐构造简单, 由一开口圆桶衬以假底组成, 假底上部用以盛装固体物料, 桶顶设有溶剂喷洒装置, 使溶剂至上淋下, 淋及全部物料, 所得浸出溶液由底部假底加以过滤分离。典型单级浸出罐的构造如图 9-12 所示。可以每次操作都使用新鲜溶剂, 也可以将浸出液从浓到稀分成若干组 (一般 2 或 3 组) 作溶剂, 按顺序分段进行浸出, 最后阶段才使用新鲜溶剂。单级浸出罐也可装有溶剂再循环系统, 在循环系统内, 也可连接一组加热器, 以便将溶剂温度调整到操作条件之内。物料装填可以人工进行, 也可以采用输送带或机械加料。单级浸出罐内, 如果物料装载较多时, 会导致溶剂流通不畅, 故在罐底另行加装多孔性夹层以避免阻塞。浸出后

的残渣由底部出口以人工排出，如溶剂为易挥发时，则由倾卸槽排出后，经溶剂回收处理后，方可将残渣排出。

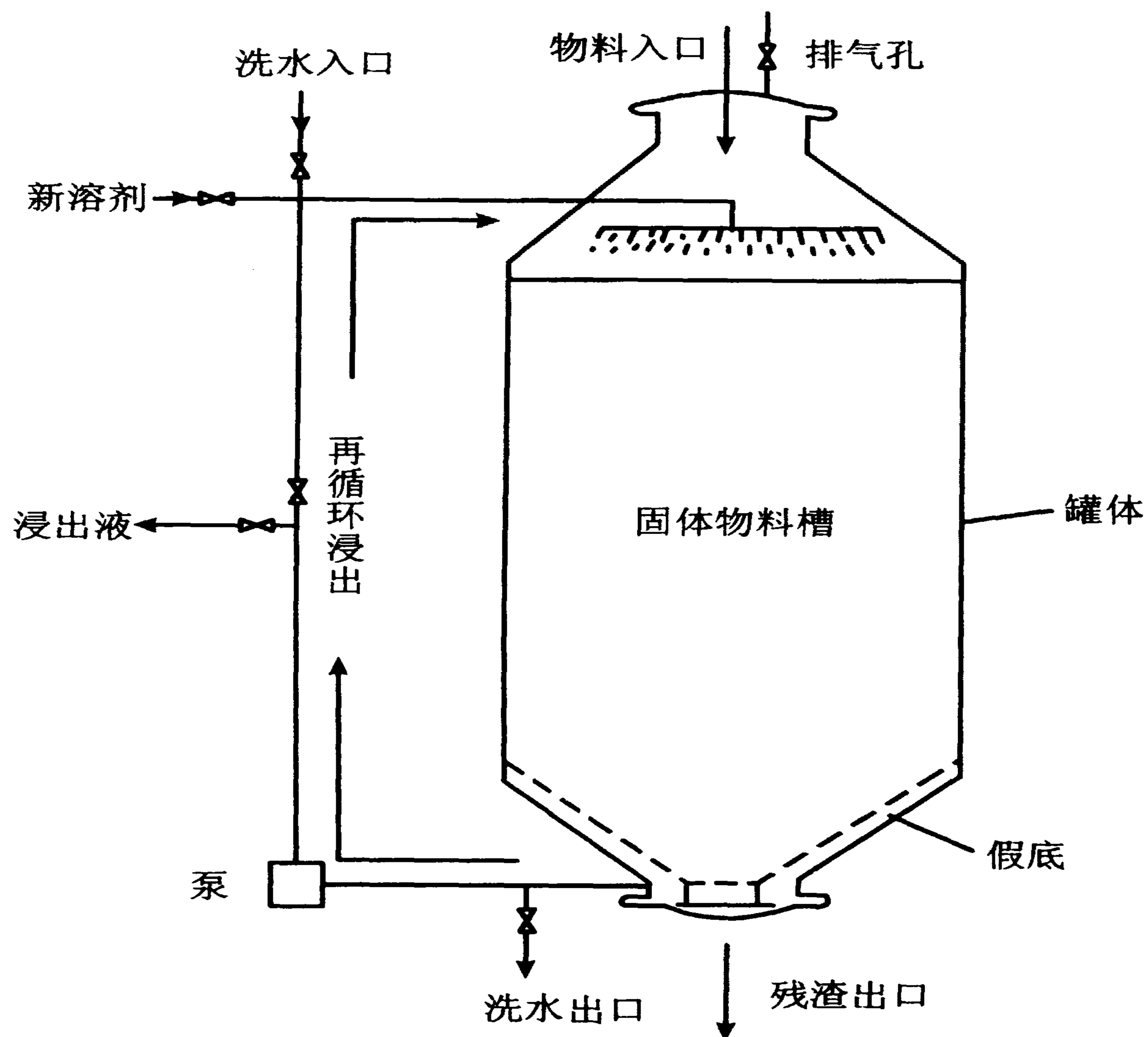


图 9-12 单级浸出罐图

图 9-13 所示为溶剂再循环单级浸出罐，其浸出液加热蒸馏装置设于罐底部，浸出后的溶液，经假底过滤后经导流管流入蒸馏槽，这样其中溶质浓度可逐渐提高，溶剂及部分水蒸气，经冷凝器冷凝后，水分可由油水分离器分离排出，新生纯溶剂重新流回浸出罐内，继续进行浸出作业。单级浸出罐可供浸出种子中的油分、咖啡精、茶精水等可溶性成分之用。此法操作简单，单级效率不高，处理能力也较小，通常供中试或小批量生产之用。

(2) 多级静止床浸出器 将数个浸出罐依次排列如图 9-14，新溶剂由罐顶注入进行浸出，所得浸出液再泵入下一个浸出罐，并依次继续操作，罐与罐之间设置热交换器，以确保浸出液的温度，提高浸出效率。所得浸出液的溶质浓度可逐罐提高，当第一号罐的物料内溶质残存浓度低于经济极限时，即停止浸出。新溶剂则改为加入第二号浸出罐。这种操作法浸出罐内物料处于静止状态，而仅溶

剂作逆流流动。如图 9-13 所示浸出系统共设置 14 个浸出罐，其中 3 个分别供作装卸、清洗和预备之用，其余的供浸出操作之用。通常每个浸出罐容量可放入物料高达 10 t。多级静止床浸出器具有溶剂用量少，浸出效率高，而且浸出液中所含溶质的溶度高等优点，可供浸出咖啡、茶精、油脂及甜菜之用。

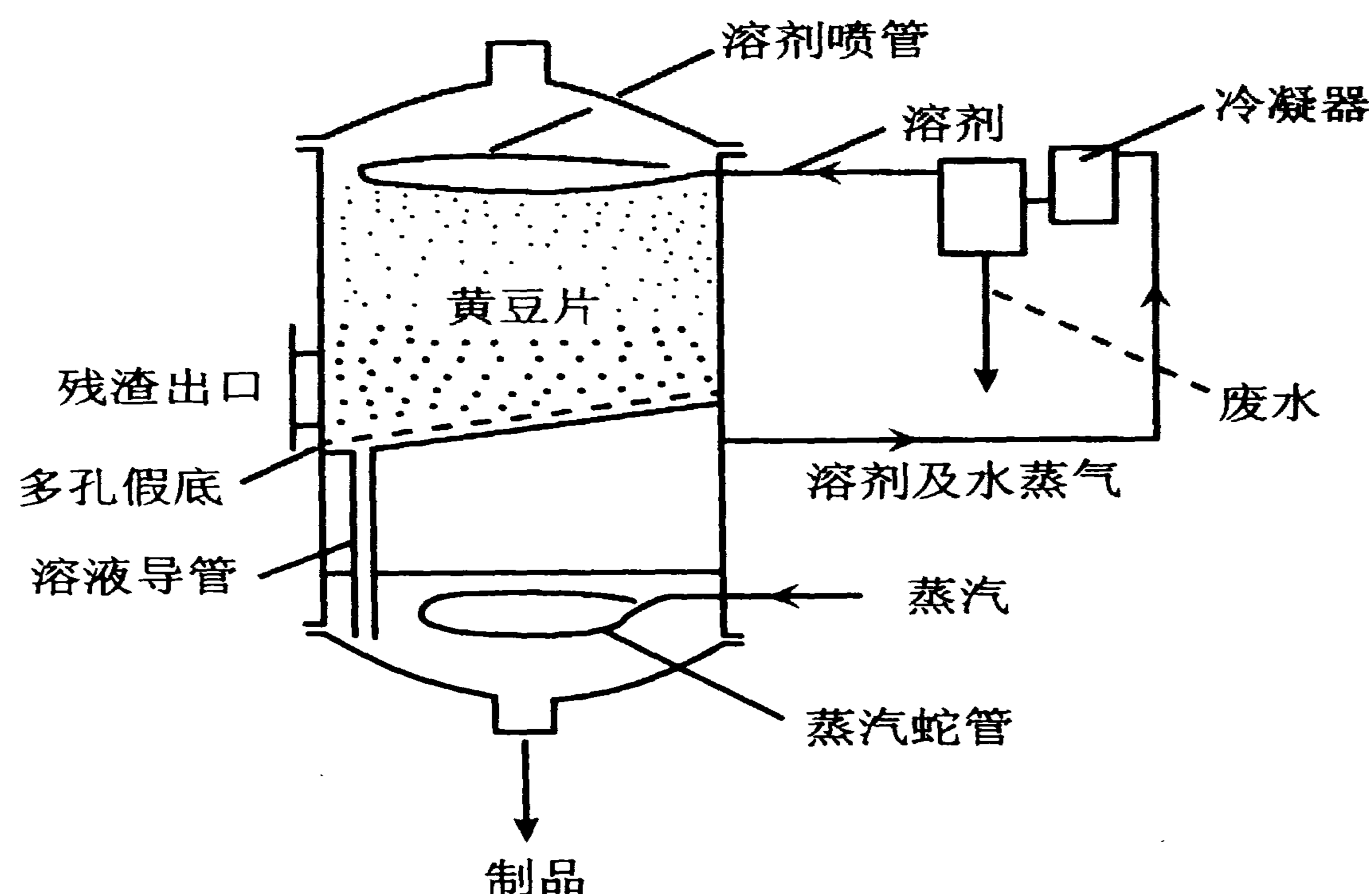


图 9-13 溶剂再循环浸出器

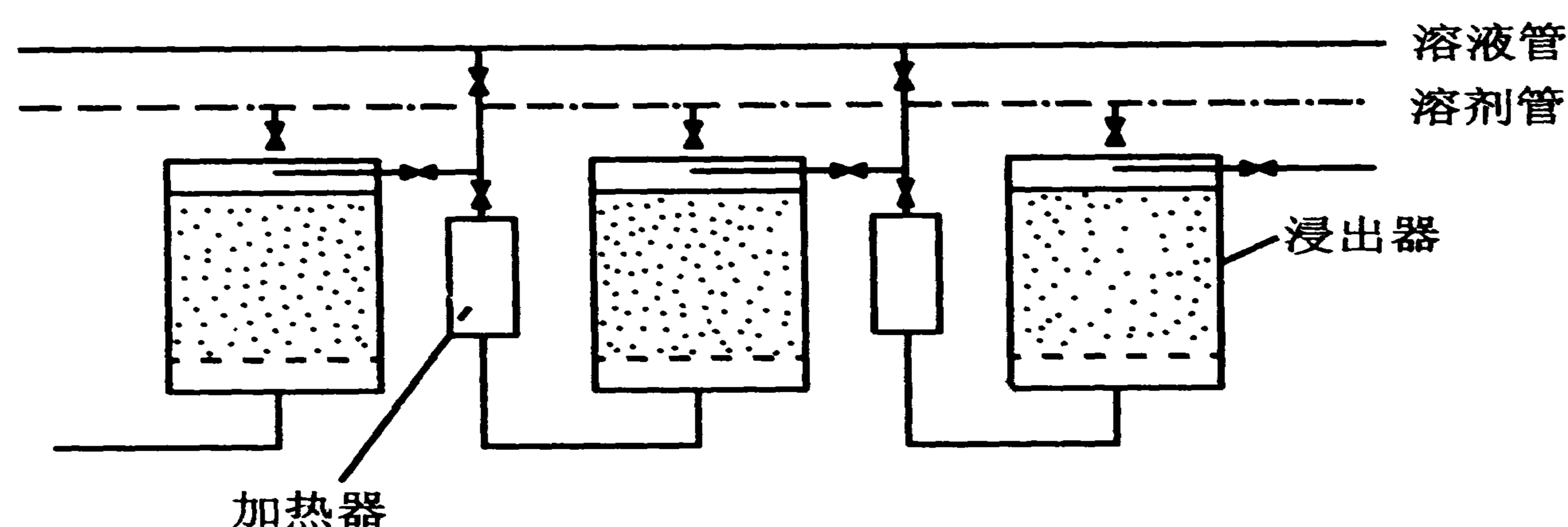


图 9-14 多级静止床浸出器

(3) 连续移动床浸出器 连续式浸出操作是原料和溶剂同时作连续的逆流流动，不仅溶剂（或溶液）作连续流动，固体物料也作连续移动。物料载于一连续移动床上，以便自动装卸物料，溶剂则按逆流浸出方式流动，故具有高效率和连续工作功能，食品生产中常见的浸出装置有：

①斗式渗滤浸出机：又称鲍曼浸出机。本机以斗式输送机为主体，并密封于

容器中，装置如图 9-15 所示。输送斗底部由多孔板构成，溶剂淋过物料后，可由底部流出，并流入下面的输送斗中继续进行浸出操作。每斗容量可达 40 kg，循环一周约需要 1 h。工作时物料由右上方投入后，成顺时针方向移动，首先以半浸出液淋入，进行浸出作业，最终流入右侧底部，此时汇集的浸出液浓度较大，故称全浸出液。当输送斗由底部转入上升阶段时，则采用新溶剂在左上方以淋入方式进行浸出作业，此时在底部汇集的浸出液较为稀薄，故叫半浸出液。经充分浸出后的物料滴干后，倾倒于顶端卸料槽中并予排出。整个浸出过程中，初期以顺流方式浸出，末期则以逆流方式浸出。最后所得的全浸出液经滤除固形物后，即可泵入蒸馏槽中以回收溶剂。本型浸出机多用于浸出黄豆油之用。

②立式浸泡式浸出器：立式浸泡式浸出器又称希尔德布朗浸出机。本机由两个圆塔，底部由一个横卧圆筒相连成 U 字形所构成，圆筒内装以螺旋输送机，螺旋翼面为多孔板构成，其装置如图 9-16 所示。物料由右侧较矮的圆塔上端送入，并借螺旋输送机的转动，向下移动到底部，然后横移至另一圆塔，复行改向上推动，最后由顶端出口排除物料的残渣。新溶剂则由残渣出口的下端进入，与物料成逆向流动，并由矮圆塔上端溢流口排出浸出液。整个浸出系统，完全以浸渍扩散方式进行并完成的，故本机又称扩散浸出机。螺旋输送机每分钟约转一圈，整个生产能力每小时可高达 40 t。本机可供浸出黄豆油及甜菜的糖分之用。

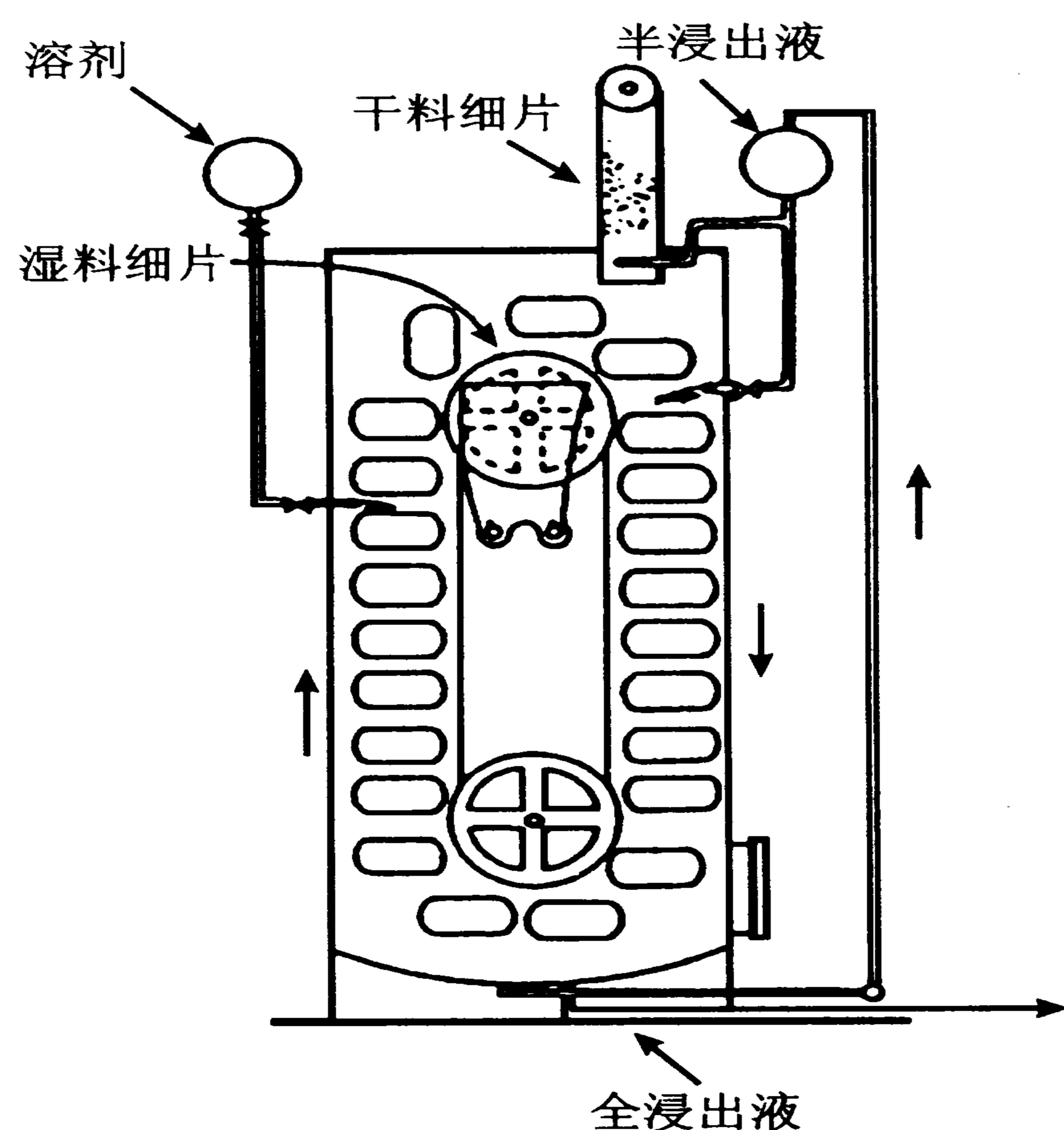


图 9-15 斗式浸出机

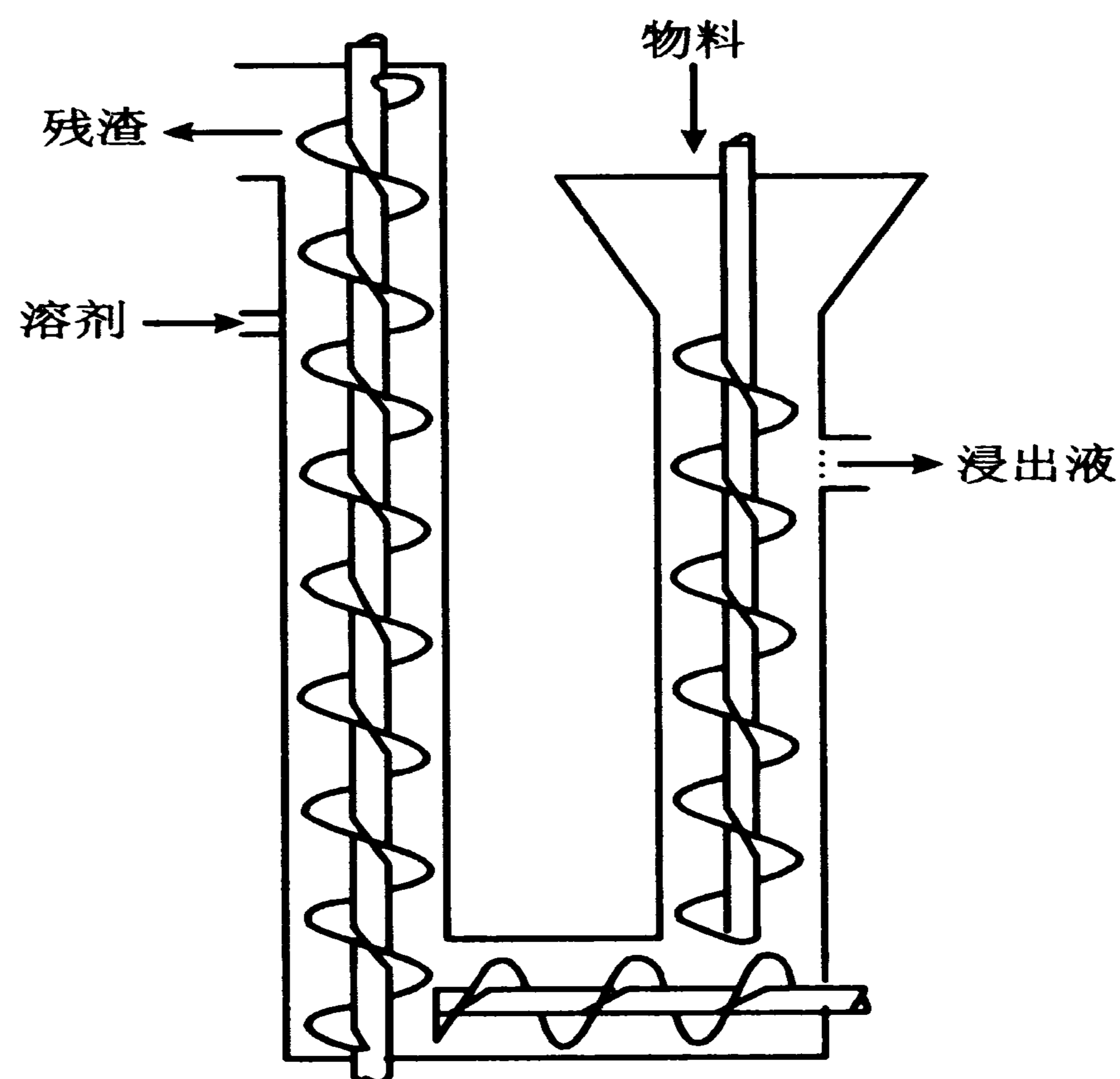


图 9-16 立式浸泡式浸出器

③平转式浸出机：又称旋转槽浸出机。本机是以密封的圆桶形容器为主体，桶内上半部段有可旋转之圆槽，槽内分成14个小格，每小格底部有多孔板或金属网做成的活动式假底，假底通过轨道高低的控制，使假底自动启闭。桶内下半部，也分成与上部相同数目的小格，其构造如图9-17所示。物料由装料管送入各小格后，按顺时针方向旋转，约行一周时，该小格的假底，即自动向下开启，将物料卸下并排出。新溶剂在物料卸除前的一小格上，以喷洒方式注入物料上进行淋滤，所得浸出液收集于该小格的集液槽中，此浸出液经过泵输送，并喷洒到前1个小格的物料上，进行逆流浸出，浸出液浓度逐渐提高，最后通过初原料，即可得全浸出液。此全浸出液可直接泵入蒸馏槽中进行溶剂的回收操作。本机可供浸出甜菜汁及油脂之用。

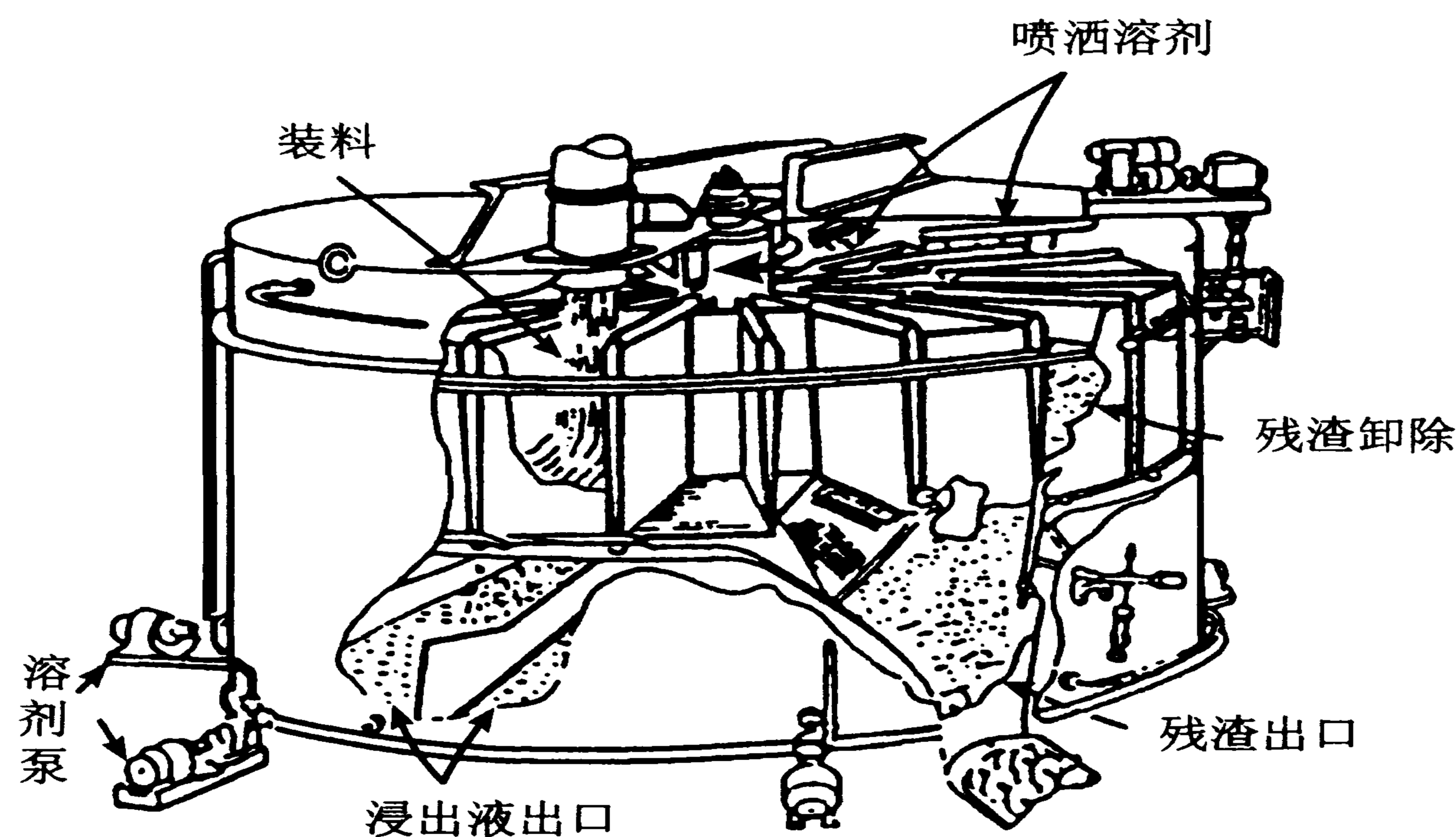


图 9-17 平转式浸出机

2 萃取

液—液萃取在食品工业中的应用并不多，主要用于提取与其他物质混杂在一起的少量挥发性较小的物质。另外，液—液萃取可在低温下进行，故特别适用于热敏性物料的提取，如维生素、生物碱或色素的提取，油脂的精炼等。

液—液萃取的操作过程通常由三部分组成：①萃取的液体混合物与溶剂充分

混合，在两液相密切接触情况下，使溶质从被处理的液体混合物中溶入溶剂中；②萃取结束后，将过程中形成的萃取相和萃余相借助分离器将其分开；③萃取相经溶剂回收器，以回收溶剂，使之循环使用。必要时也可将萃余相进行溶剂回收。

2.1 液—液相平衡关系

液—液萃取涉及互不相容的两个液相，被萃取的物质（称为溶质 A）从一相转移到另一相中，故也属于传质过程。萃取时加入的溶剂称为萃取剂，用 S 表示。原液体混合物中的溶剂则称为原溶剂或稀释剂，用 B 表示，萃取相用 E 表示，萃余相用 R 表示。

液—液萃取的基本依据是溶质 A 在溶剂 S 和稀释剂 B 中的溶解度差异，亦即 A 在萃取相和萃余相中的分配。因此，分配平衡（或称溶解平衡）是分析萃取过程的基础。

液—液萃取过程中涉及 3 个组分，可用三角形相图表示三组分混合物的组成（可参照浸出三角形相图表示方法）。

2.1.1 液—液相平衡关系在三角形相图上的表示

根据萃取操作各组分的互溶性，通常可将三元物系分为以下三种情况：①溶质 A 可完全溶解于 B 和 S 中，但 B 与 S 完全不互溶；②溶质 A 可完全溶解于 B 和 S 中，但 B 与 S 则部分互溶；③组分 A，B 可完全互溶，但 B，S 和 A，S 为两对部分互溶的组分。

其中第①种情况较少见，属于理想的情况。第③种情况给萃取操作带来诸多不便，是应避免的。采取的措施有：加温或加入某种添加剂，使 A，S 完全互溶。生产实践中广泛遇到的是第②种情况，下面就该种情况进行讨论。

(1) 溶解度曲线和联结线 在一定的温度下，B 和 S 为部分互溶，这两相的组成如图 9-18 中 L，J 点所示。取 B，S 二元物系，其组成位于 L，J 两点内，如 C 点。逐渐加入组分 A 成为三元物系。此时体系中 B 和 S 的量之比为常数，故组成点沿 AC 线变化。若加入 A 的量恰好使混合液由两相变为均一相，相应的组成点为 C'。改变初始时 B，S 二元物系的组成，重复实验，得到一系列点 C'，D'，F'…。将这些点连起来，成为一条曲线，即为在实验温度下该三元物系的溶解度曲线。

溶解度曲线将三角形内部分为两个区域。曲线以内的区域为两相区，以外的为单相区。平衡时三元物系的组成点位于两相区内时，该物系就存在两个液相，称为共轭相，代表共轭相组成的两点位于溶解度曲线上，联结此两点的直线称为联结线，又称平衡线。图 9-18 中的 RE 线就是一条联结线，萃取操作只能在两相区进行。

一定温度下同一物系的联结线倾斜方向一般是一致的，但随溶质组成而变，即各联结线互不平行。少数情况下联结线的倾斜方向会改变。

(2) 混合物的和点和差点 共轭相 E 和 R 的量，可从三角相图中求取。如图 9-19。设三角形内任一点 M 表示混合液的总组成， M 点称为和点，可分为两个液层 E 和 R 。而 E 点和 R 点则称为差点。且 E, M, R 三点在一条直线上，其关系可用杠杆规则（参阅第一节浸出）来描述，即 E 相和 R 相的质量比为：

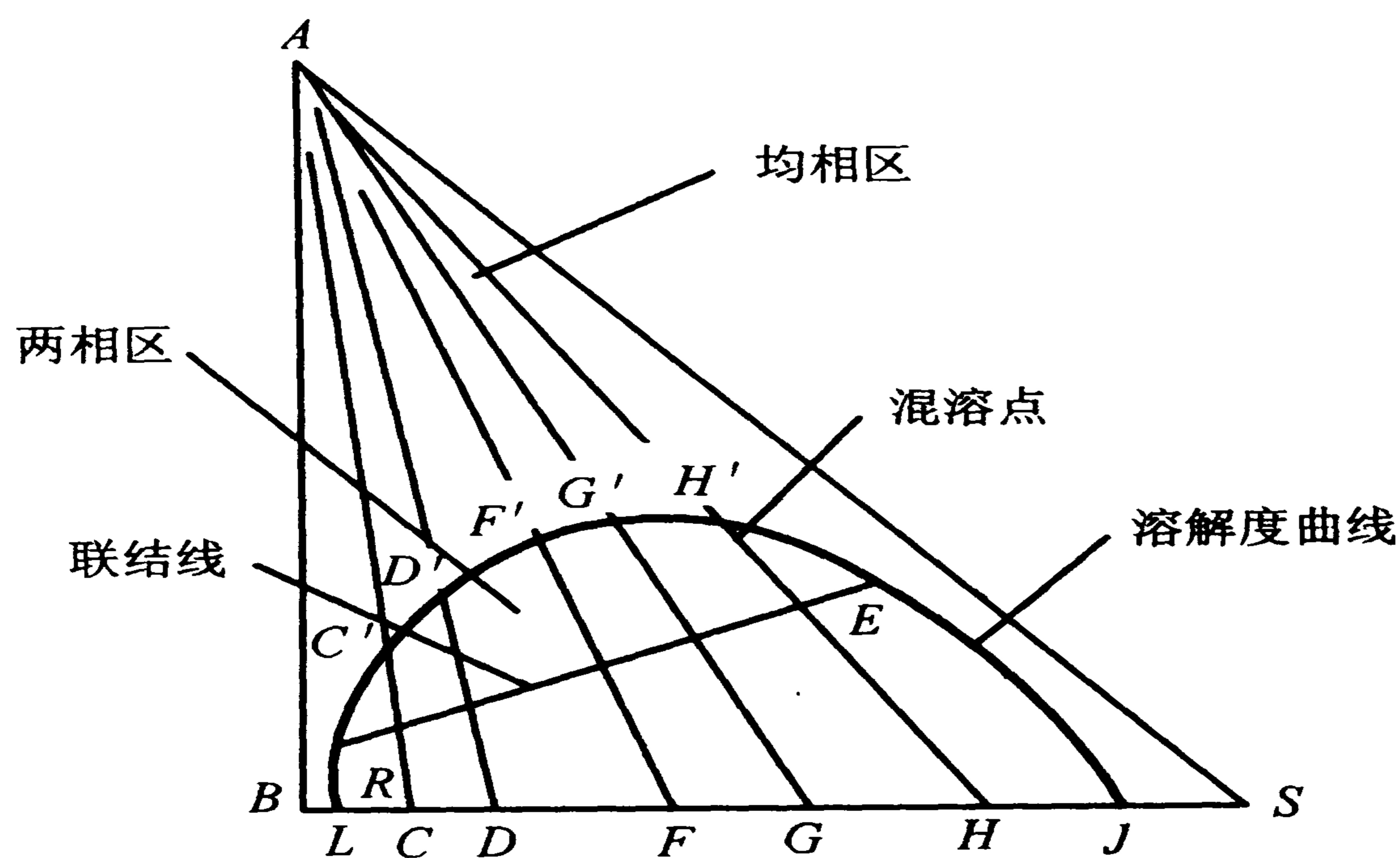


图 9-18 溶解度曲线和联结线

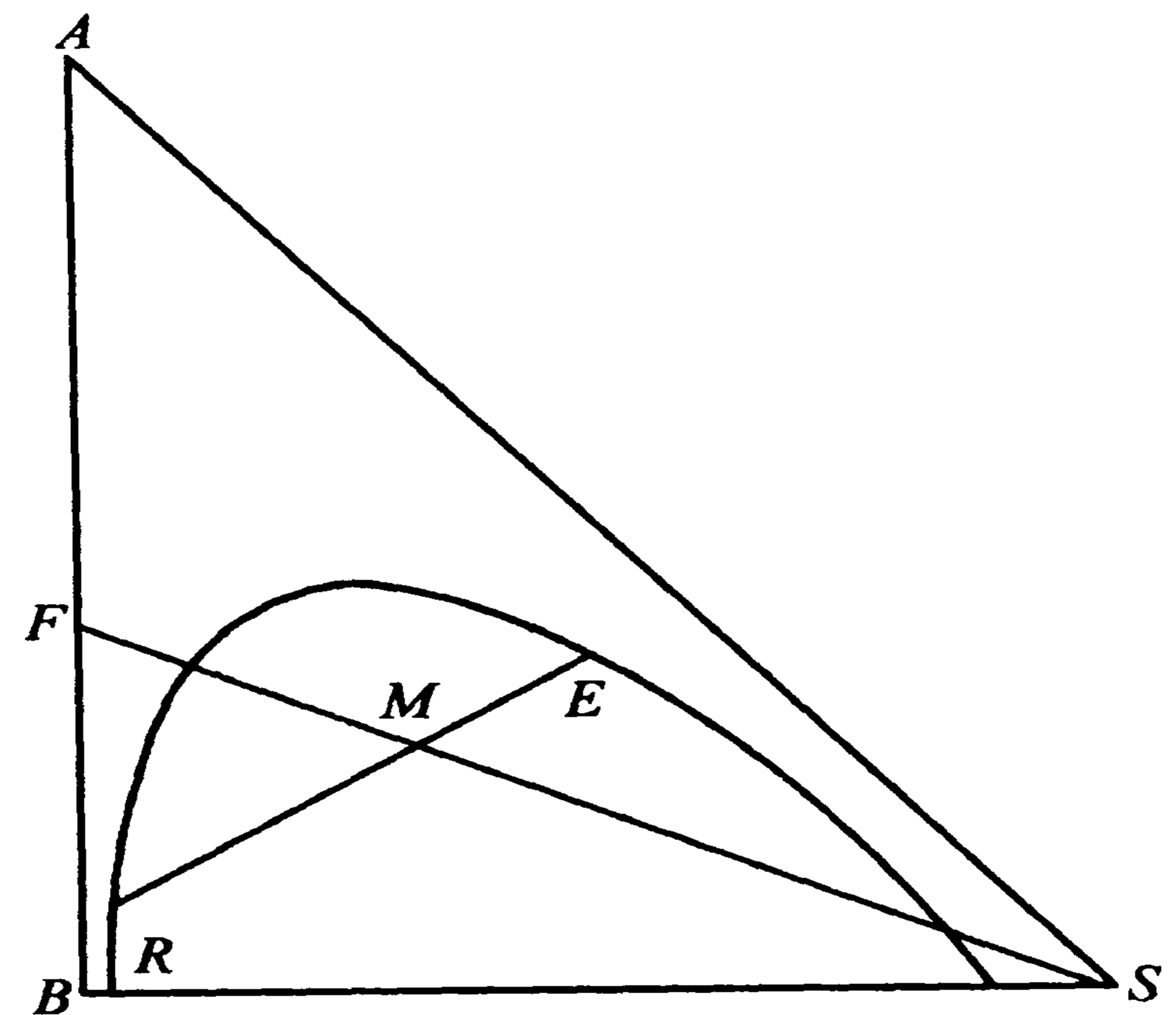


图 9-19 混合物的和点和差点

$$\frac{E}{R} = \frac{\overline{RM}}{\overline{ME}} \quad (9-17)$$

如上述三元混合物 (M 点) 是由一个双组分 (A 和 B) 混合物 (F 点) 与组分 S 混合而成，则 F, M, S 三点也在同一直线上，且双组分混合物的质量 F 与组分 S 的质量之比为：

$$\frac{S}{F} = \frac{\overline{FM}}{\overline{MS}} \quad (9-18)$$

式中： \overline{RM} 、 \overline{ME} 、 \overline{FM} 、 \overline{MS} 分别为线段 RM 、 ME 、 FM 、 MS 的长度。

(3) 辅助曲线和临界混溶点 一定温度下，三元物系的溶解度曲线和联结线是根据实验数据来标绘的，使用时若要求与已知相成平衡的另一相的数据，常借助辅助曲线（也称共轭曲线）求得。只要有若干组联结线数据即可作出辅助曲线。如图 9-20 (1)，通过已知点 R_1, R_2, \dots 分别作底边 BS 的平行线，再通过相应联结线另一端点 E_1, E_2, \dots 分别作与直角边 AB 的平行线，各线分别相交于点 J, K, \dots ，联结这些交点所得的曲线即为辅助曲线。利用辅助曲线便可从已知某相 R （或 E ）确定与之平衡的另一相组成 E （或 R ）。图 9-20 (2) 为辅助曲线的另一种作法。辅助曲线与溶解度曲线的交点为 P ，表明通过该点的联结线为无限短，相当于这一系统的临界状态，故称点 P 为临界混溶点。由于联结线通常都具有一定的斜率，因而临界混溶点一般不在溶解度曲线的顶点。临界混溶点由实验测得。

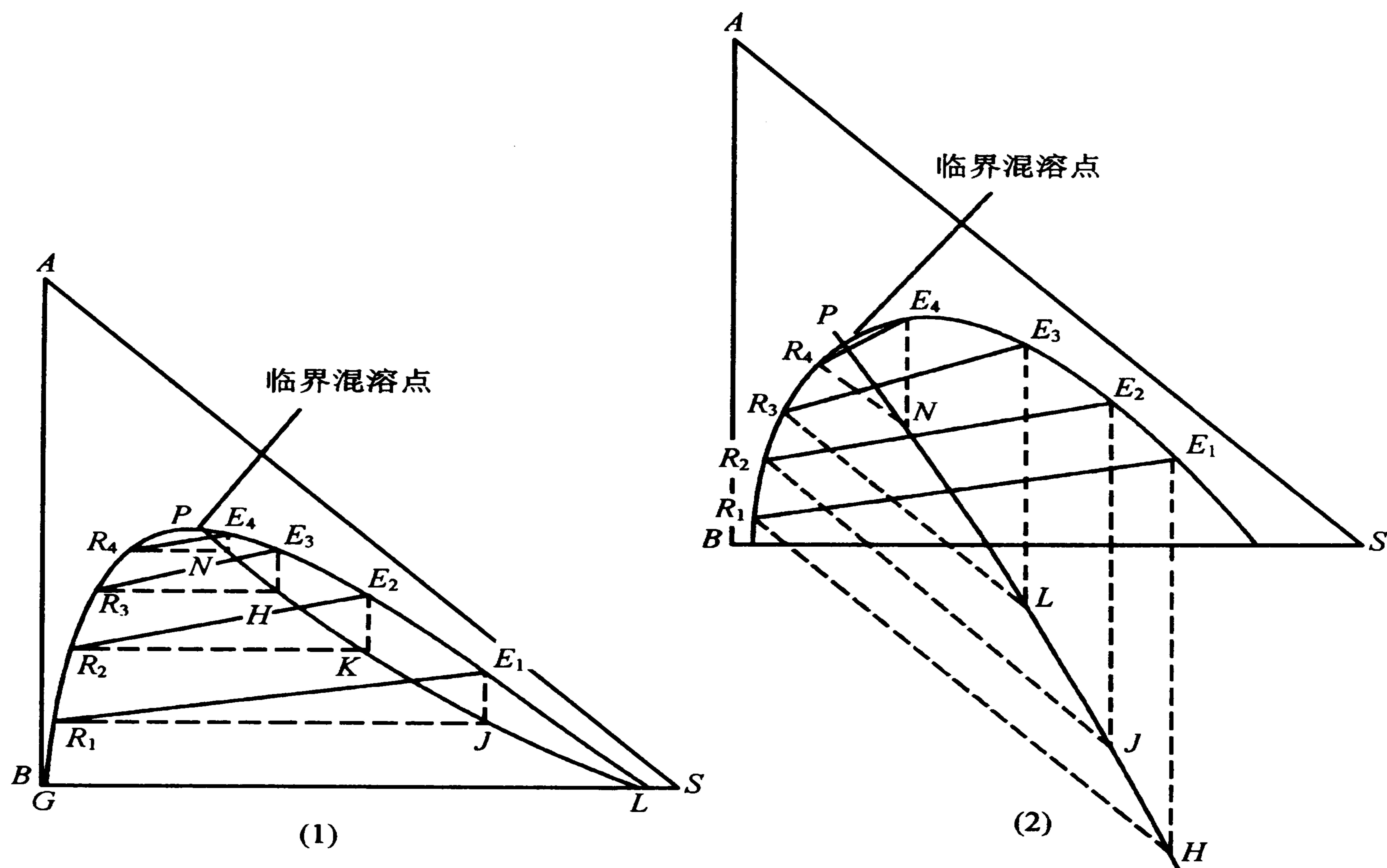


图 9-20 辅助曲线的作法

(4) 分配系数和选择性系数 在一定温度下，当三元混合液的两个液相达到

平衡时，溶质在 E 相与 R 相中组成之比称为分配系数，以 k_A 表示，即：

$$k_A = \frac{\text{组分 A 在 E 相中组成}}{\text{组分 A 在 R 相中组成}} = \frac{y_A}{x_A} \quad (9-19)$$

同样，对于组分 B 也可写出相应的表达式，即：

$$k_B = \frac{y_B}{x_B} \quad (9-20)$$

式中： y_A ， y_B 分别为组分 A，B 在萃取相 E 中的质量分数； x_A ， x_B 分别为组分 A，B 在萃余相 R 中的质量分数。

分配系数表达了某一组分在两个平衡液相中的分配系数。 k_A 值越大，萃取分离的效果愈好。 k_A 值与联结线的斜率有关。不同物系具有不同的分配系数 k_A 值。同一物系， k_A 值随温度而变。只有在温度变化不大或在恒定温度下的 k_A 值才能近似视作常数。

选择性是指萃取剂 S 对原料液中两个组分溶解能力的差异。若 S 对溶质 A 的溶解能力比对稀释剂 B 的溶解能力大得多，即萃取相中 y_A 比 y_B 大得多，萃余相中 x_B 比 x_A 大得多，那么这种萃取剂的选择性就好。萃取剂的选择性好坏可用选择性系数来衡量，即：

$$\beta = \frac{\frac{y_A}{x_A}}{\frac{y_B}{x_B}} = \frac{y_A}{x_A} \cdot \frac{x_B}{y_B} = \frac{k_A}{k_B} \quad (9-21)$$

β 值与分配系数有关。凡是影响 k_A 的因数也同样影响 β 值。

选择性系数类似于蒸馏中的相对挥发度。一般情况下，B 在萃余相中浓度总是比在萃取相中的高，即 $\frac{x_B}{x_A} > 1$ ，所以萃取操作中， β 值均应大于 1。 β 值越大

越有利于组分的分离；若 $\beta = 1$ 时，则有 $\frac{y_B}{y_A} = \frac{x_B}{x_A}$ 或 $k_A = k_B$ ，萃取相和萃余相在脱溶剂 S 后溶质将具有相当的组成，并且等于原料液的组成，故无分离能力，说明所选择的溶剂是不适宜的。萃取剂的选择性高，对于一定的分离任务，可减少萃取剂用量，降低回收溶剂操作的能量消耗，并且可获得高纯度产品。

(5) 温度对相平衡关系的影响 通常，物系的温度升高，溶质在溶剂中的溶解度加大，即互溶度增加，使两相区的面积减小；反之，温度降低使两相区面积增大。因而温度明显地影响溶解度曲线的形状、联结线的斜率和两相区的面积。

从而影响分配系数及选择性系数。图 9-21 表示了有一对组分互溶物系，在 3 个温度 ($T_1 < T_2 < T_3$) 下的溶解度曲线和联结线。

2.1.2 萃取过程在三角形相图上的表示

进行萃取操作时，原料液 F 为被萃取的混合液，含有组分 A 和组分 B，如图 9-22 所示 F 点。萃取时若加入定量纯溶剂 S 于原料液中，如前所述，混合液的总组成点 M 应在 FS 连线上， M 点的位置可根据式 9-18 所示的杠杆规则确定。

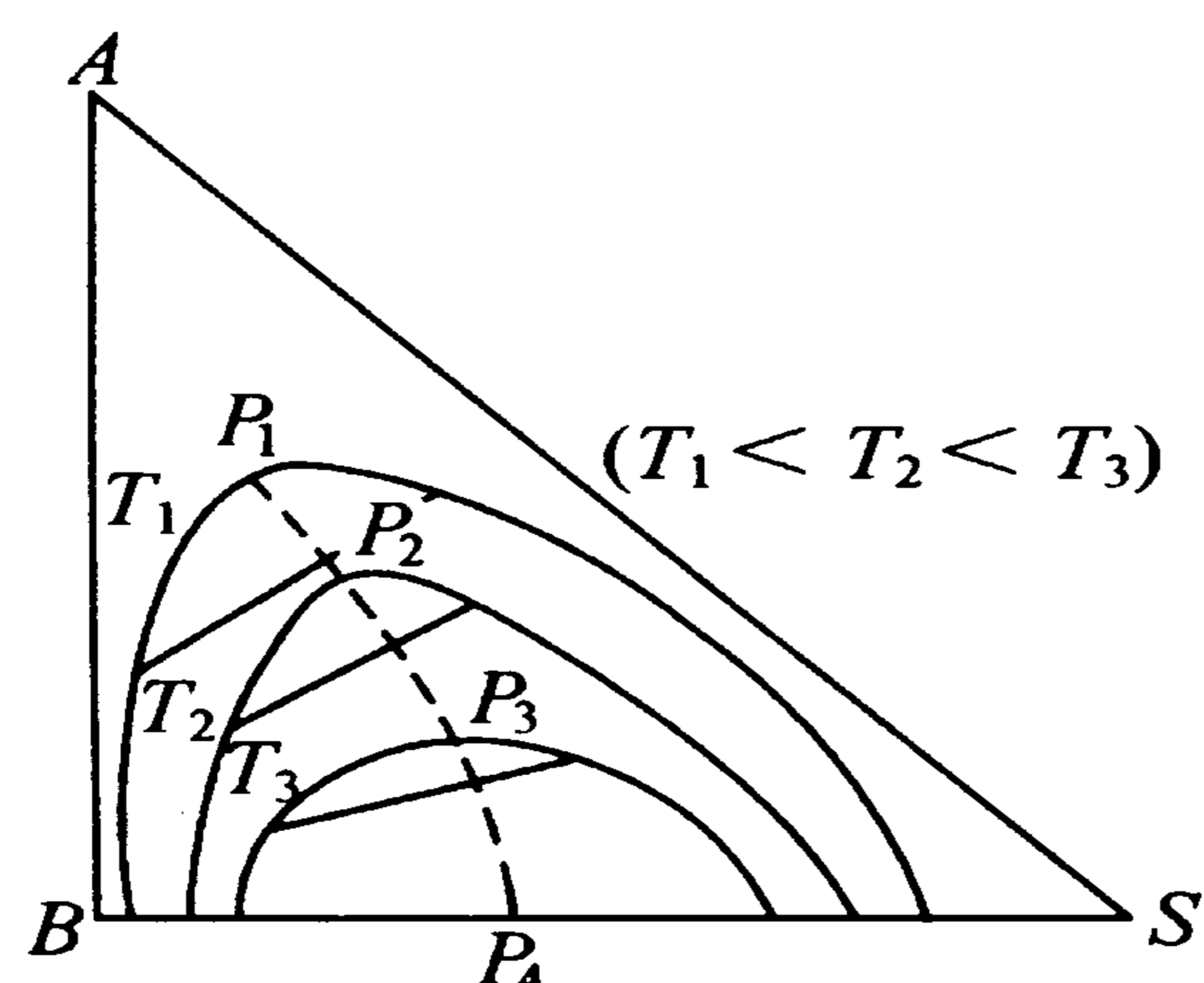


图 9-21 温度对溶解度的影响

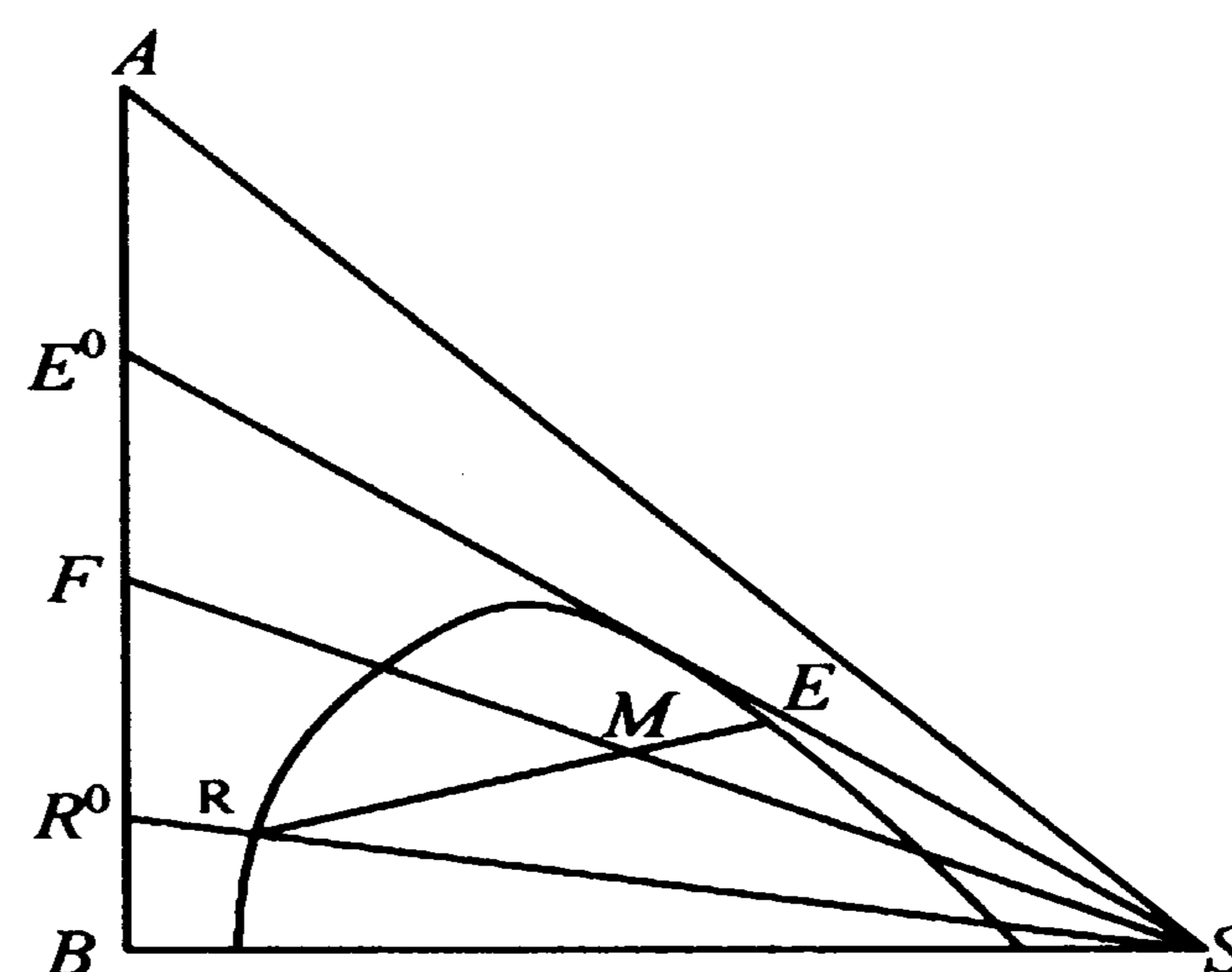


图 9-22 单级萃取在三角形相图上的表示

由于 M 点位于两相区内，故当原料液和溶剂充分混合并静置后，可使之分为两组液相，即 E 和 R ，两相互成平衡， E 和 R 两点可根据通过 M 点及辅助曲线用试差作图法作过 M 点的连线 ER 求得。

若将萃取相和萃余相中的溶剂分别加以回收，则当完全脱除溶剂 S 之后，可在 AB 边上分别得到含两组分的萃取液 E^0 和萃余液 R^0 。从图可以看出，在萃取液中溶质组分 A 的含量比原料液 F 中为高，萃余液中组分 A 的含量比原料液中大为减少。相反萃余液中组分 B 含量大为增加，而萃取液中组分 B 则大大减少。

由此可见，组分 A 和组分 B 得到了一定的分离。 E^0 和 R^0 的数量按杠杆规则有如下关系：

$$\frac{E^0}{R^0} = \frac{\overline{R^0 F}}{\overline{F E^0}} \quad (9-22)$$

若从 S 点作溶解度曲线的切线，切点为 E_{\max} ，延长此切线与 AB 边相交于 E_{\max}^0 点。此 E_{\max}^0 点即为在一定操作条件下所获得的含组分 A 最高的萃取液的组成点。

2.2 萃取过程的计算

液—液萃取设备可分为分级式接触和连续式接触两类。本节主要讨论分级式接触萃取过程的计算（连续式接触等萃取方法的计算可参阅有关书籍）。

在分级式接触萃取过程计算中，无论是单级萃取操作还是多级萃取操作，均假设各级为理论级（又称理想级），即离开每级的 E 相和 R 相互为平衡。萃取操作中的理论级概念相当于蒸馏中的理论板。一个实际级的分离能力达不到一个理论级，两者的差异用级效率校正。目前，关于级效率的资料还不够多，一般需结合具体设备型式通过实验测定得到。

2.2.1 单级萃取的计算

单级萃取操作可以连续进行，也可以间歇进行，间歇操作时，各股物料的量以 kg 表示；连续操作时，以质量流量 kg/s 表示。单级萃取的过程比较简单，将一定量的溶剂加入到料液中充分混合，经一定时间后，体系分成两相，然后将它们分离，分别得到萃取相和萃余相。

通常，料液量 F 及其组成 x_F 和物系的相平衡数据为已知，且规定了萃余相的溶质浓度 x_R ，要求的是溶剂用量、萃取相的量和组成及萃余相的量和组成。这些可通过物料衡算进行计算，萃取计算中常用的方法是图解法。

如图 9-23 所示，先根据料液组成和所要达到的萃余相组成确定 F 和 R 点，过 R 点作联结线，得与之平衡的萃取相组成点 E 。连接 F 和 S ，与联结线交于点 M 。最后连接 S 与 R 、 S 与 E ，并分别延长交 AB 边于 R^0 和 E^0 。

从 R^0 、 E^0 点可读出萃余液、萃取液的组成。从 E 点可读出萃取相的组成。从 M 点可得到和点的组成。

作总物料衡算，得：

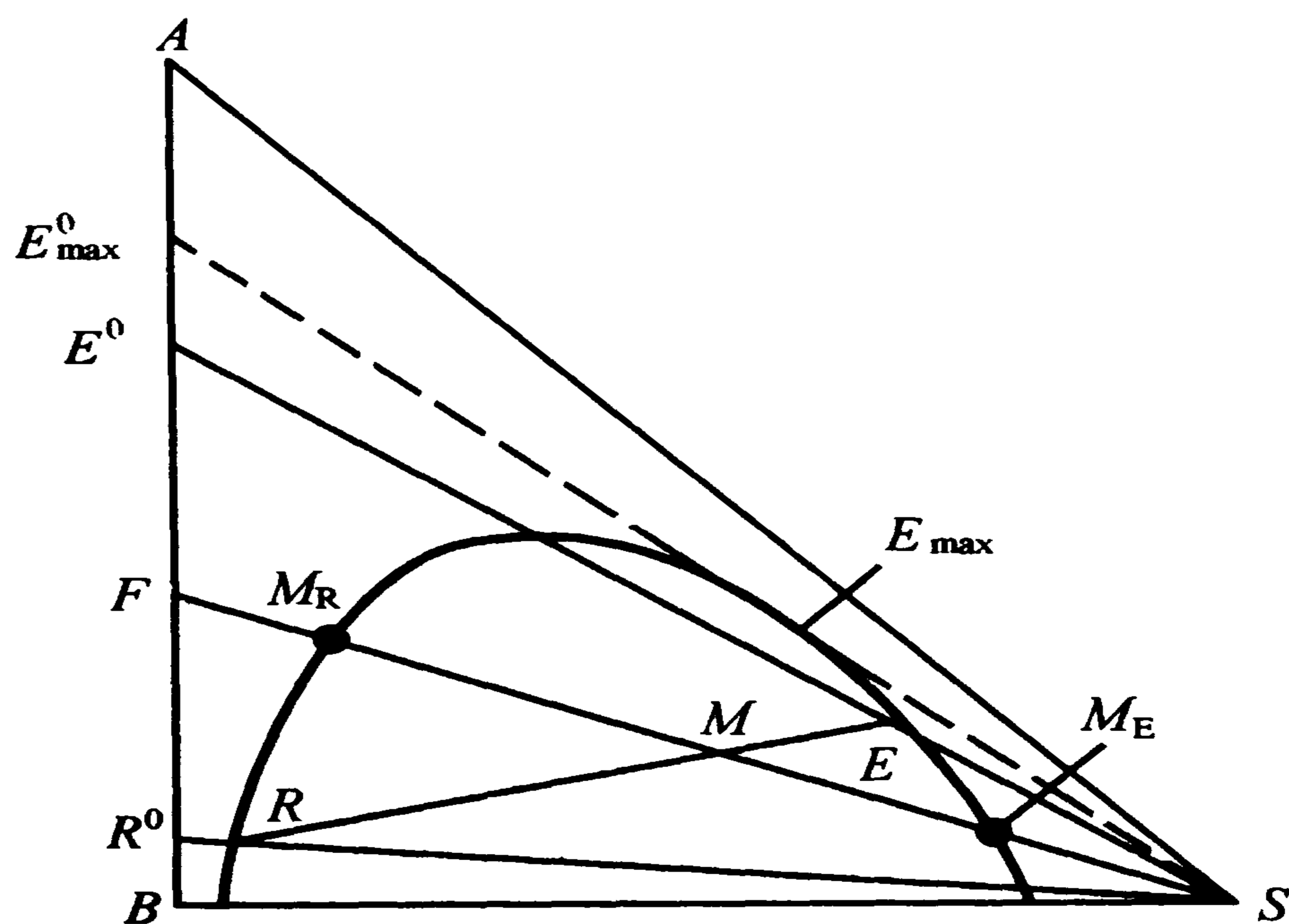


图 9-23 单级萃取时的图解法

$$F + S = E + R = M \quad (9-23)$$

由杠杆规则可求得各流股的量：

$$S = F \cdot \frac{\overline{MF}}{\overline{MS}} \quad (9-24)$$

$$E = M \cdot \frac{\overline{MR}}{\overline{ER}} \quad (9-25)$$

$$E^0 = F \cdot \frac{\overline{R^0F}}{\overline{R^0E^0}} \quad (9-26)$$

也可结合溶质物料衡算进行计算：

$$Fx_F + Sy_S = Ey_E + Rx_R = Mx_M \quad (9-27)$$

$$\text{故有：} E = \frac{M(x_M - x_R)}{y_E - x_R} \quad (9-28)$$

同理可得 E^0 和 R^0 的量，即

$$E^0 = \frac{F(x_F - x_{R^0})}{y_{E^0} - x_{R^0}} \quad (9-29)$$

$$R^0 = F - E^0 \quad (9-30)$$

2.2.2 多级错流萃取

多级错流萃取流程示意图见图 9-24。操作时每级都加入新鲜溶剂，前级的萃余相为后级的料液。这种操作方式的传质推动力大，只要级数足够多，最终可得到溶质组成很低的萃余相。在设计计算中通常已知 F 、 x_F 及各级萃取剂的用量 S ，规定最终萃余相的组成 x_n ，要求计算理论级数。常用的计算方法是图解法。

三角形相图上的图解法见图 9-25，实际上是单级萃取图解的多次重复，若原料为 A、B 二元溶液，各级均用纯溶剂进行萃取（即 $y_{s1} = y_{s2} = \dots = 0$ ），由原料液流量 F 和第一级的溶剂用量 S_1 确定第一级混合液的组成点 M_1 ，通过 M_1 作联接线 E_1R_1 ，且由第一级物料衡算可求得 R_1 。在第二级中，依 R_1 与 S_2 的混合液的组成点 M_2 ，过 M_2 作连线 E_2R_2 ，如此反复，直到得到的 x_n 达到或低于指定值时为止。所作联结线的条数即为所需的理论级数。

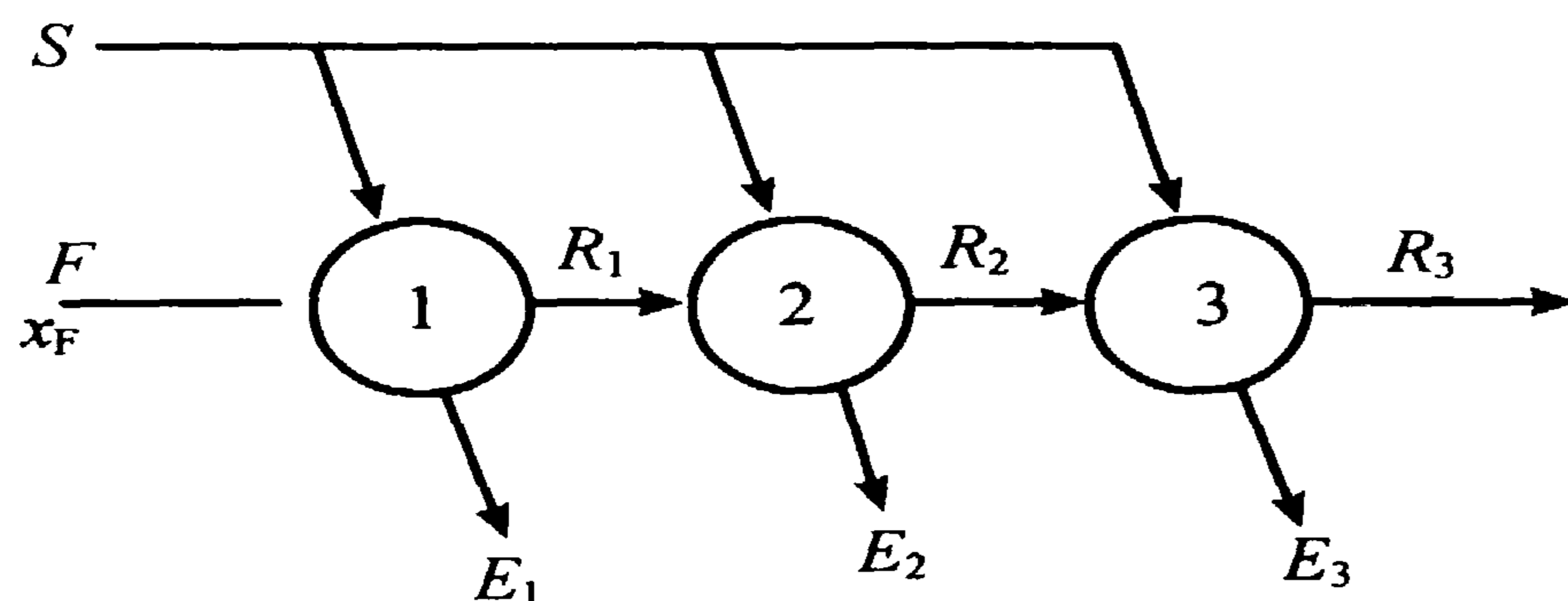


图 9-24 多级错流萃取流程示意图

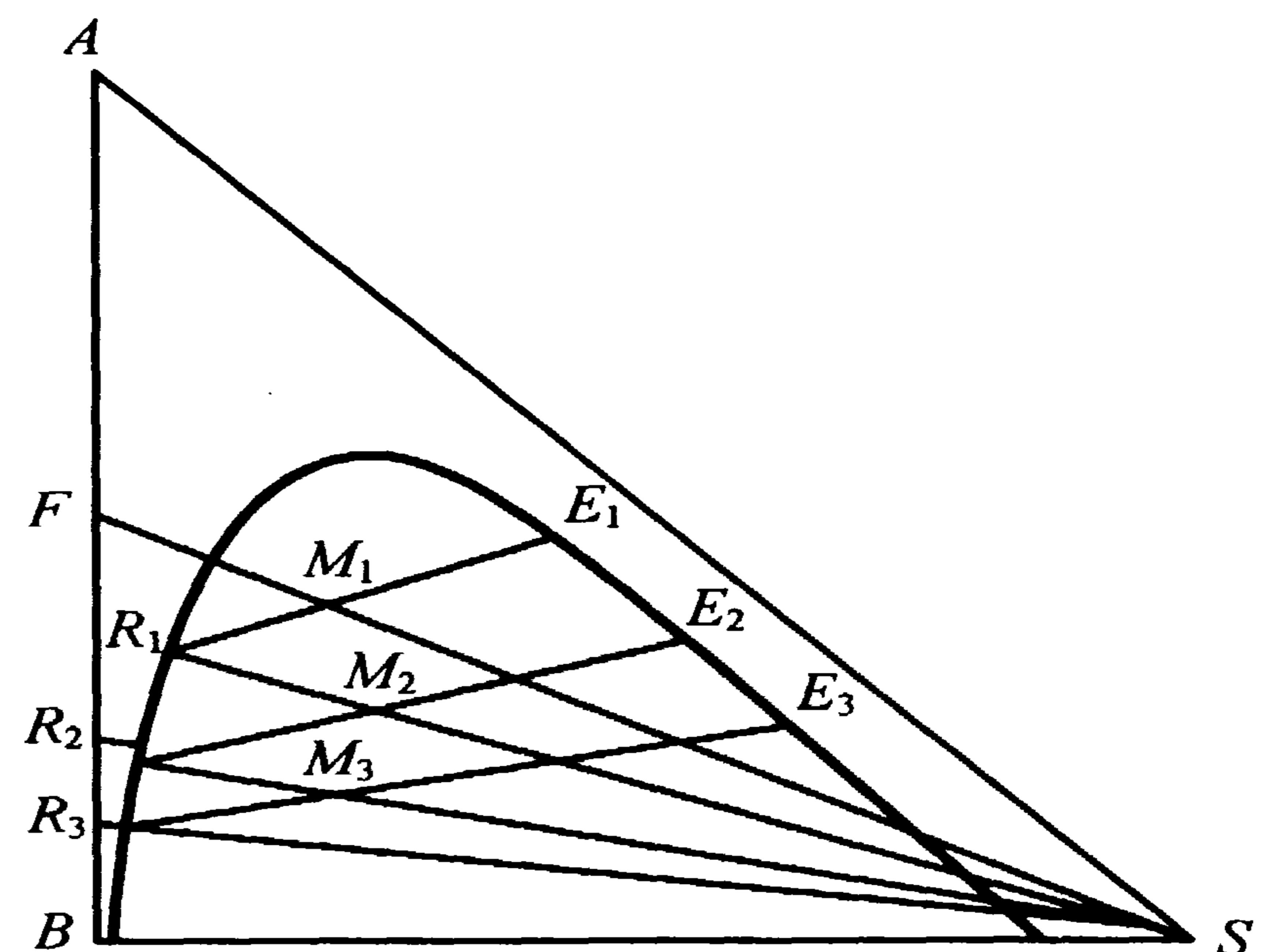


图 9-25 多级错流萃取的三角形相图图解法

总溶剂用量为各级溶剂用量之和，各级溶剂用量可以相等也可以不相等，仅对完成一定分离任务而言，只有各级溶剂用量相等时所需的溶剂用量才为最少。

多级错流萃取的缺点是溶剂耗用量大，且各级萃取相浓度不等，为分离带来困难，而多级逆流可以克服这两个缺点。

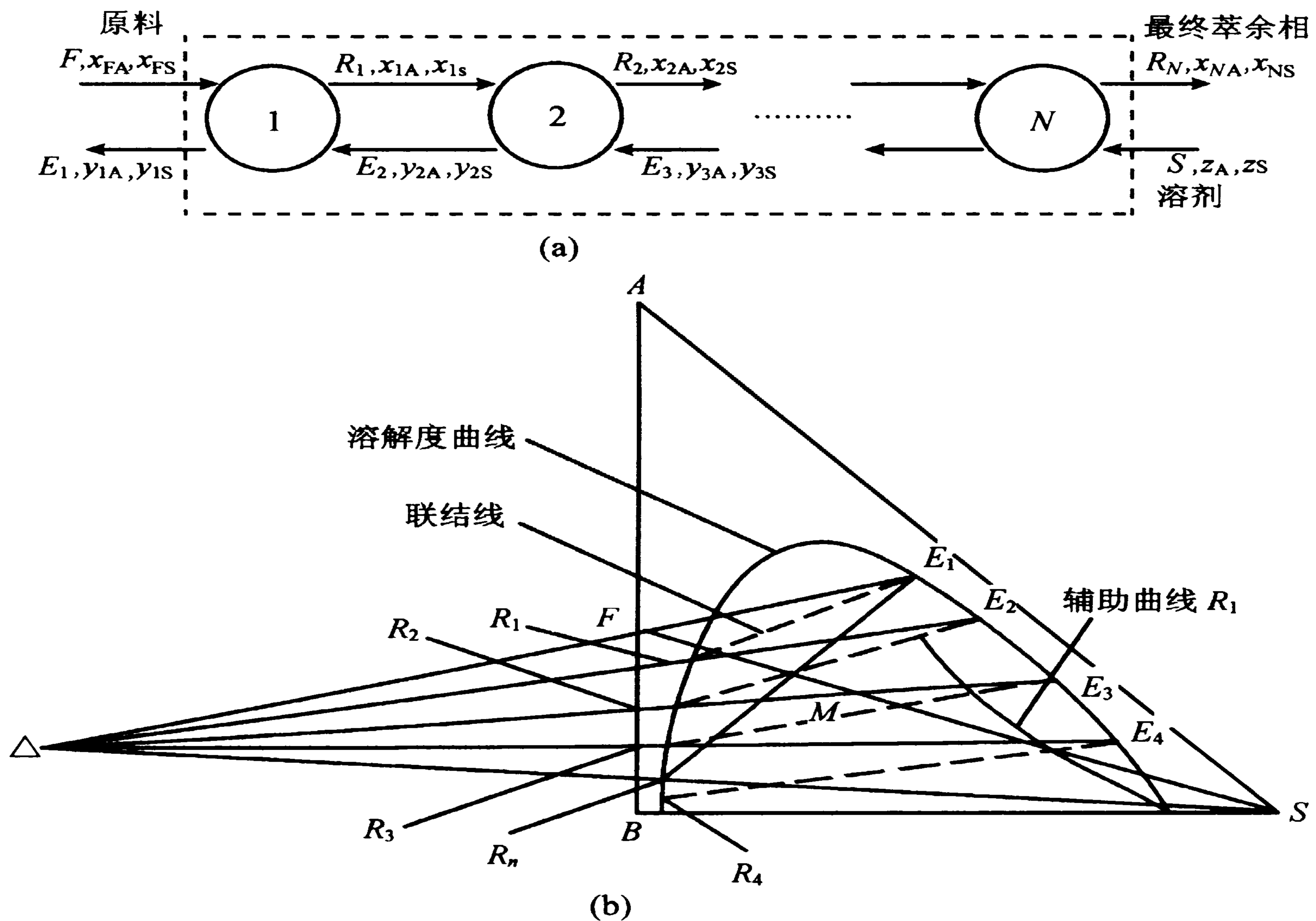
2.2.3 多级逆流萃取

多级逆流接触萃取操作一般是连续的，其分离效率高，溶剂用量少，故在工业中得到广泛的应用，如图 9-26 所示。在多级逆流萃取操作中，原料液的流量 F 和组成 x_F ，最终萃余相中溶质组成 x_n 均由工艺条件规定，萃取剂的用量 S 和组成 x_S 由经济权衡而选定，要求计算萃取所需的理论级数和离开任一级各股物料流的量和组成。其图解步骤如下 [参见图 9-26 (b)]：在多级逆流萃取操作中，原料液的流量 F 和组成 x_F ，最终萃余相中溶质组成 x_n 均由工艺条件规定，萃取剂的用量 S 和组成 x_S 由经济权衡而选定，要求计算萃取所需的理论级数和离开任一级各股物料流的量和组成。其图解方法如下 [参见图 9-26 (b)]：

①根据工艺要求选择合适的萃取剂，确定适宜的操作条件，根据操作条件下的平衡数据在三角形坐标图上绘出溶解度曲线和辅助曲线。

②根据原料和萃取剂的组成在图上定出 F 和 S 两点位置（图中是采用纯溶剂），再由溶剂比 $\frac{S}{F}$ 在 FS 连线上定出和点 M 的位置。

③由规定的最终萃余相组成 x_n 在相图上确定 R_n 点，联接点 R_n 、 M 并延长



(a) 流程示意图 (b) 萃取理论级的图解法

图 9-26 多级逆流接触萃取

R_nM 与溶解度曲线交于 E_1 点，此点即为离开第一级的萃取相组成点。

根据杠杆规则，计算最终萃取相及萃余相的流量，即：

$$E_1 = M \frac{\overline{MR_n}}{\overline{R_nE_1}}$$

$$R_n = M - E_1$$

④利用平衡关系和物料衡算，图解法求理论级数。

在图 9-26 (a) 所示的第一级与第 n 级之间作总物料衡算得：

$$F + S = R_n + E_1$$

对第一级作总物料衡算得：

$$F + E_2 = R_1 + E_1 \quad \text{即} \quad F - E_1 = R_1 - E_2$$

对第二级作总物料衡算得：

$$R_1 + E_3 = E_2 + R_2 \quad \text{即} \quad R_1 - E_2 = R_2 - E_3$$

依次类推，对 n 级作总物料衡算：

$$R_{n-1} + S = R_n + E_n \quad \text{即} \quad R_{n-1} - E_n = R_n - S$$

由上面各式可得出：

$$F - E_1 = R_1 - E_2 = R_2 - E_3 = \cdots = R_i - E_{i+1} = \cdots = R_{n-1} - E_n = \Delta \quad (9-31)$$

式 (9-31) 表明离开任意级的萃余相 R_i 与进入该级的萃取相 E_{i+1} 之差为常数，以 Δ 表示。 Δ 可视为通过每一级的“净流量”。 Δ 是虚拟量，其组成也可在三角形相图上用点 Δ 表示。 Δ 点为各操作线的共有点，称为操作点。显然， Δ 点分别为 F 与 E_1 、 R_1 与 E_2 、 R_2 与 E_3 …… R_{n-1} 与 E_n 、 R_n 与 S 诸流股的差点，故可任意延长两操作线，其交点即为 Δ 点。通常由 FE_1 与 SR_n 的延长线交点来确定 Δ 点的位置。

交替地应用操作关系和平衡关系，其平衡线的条数即为所需的理论级数。

Δ 点的位置与联结线的斜率，料液流量 F 和组成 x_F ，萃取剂用量 S 及组成 y_s ，最终萃余相组成 x_n 等因素有关。

多级萃取操作有一个最小溶剂比和最小溶剂用量 S_{\min} 。 S_{\min} 是溶剂用量的最低极限值，操作时如果所用的萃取剂小于 S_{\min} ，则无论用多少个理论级也达不到规定的萃取要求。实际所用的萃取剂用量必需大于最小溶剂用量。溶剂用量少，所需理论级数多，设备费用大；反之溶剂用量大，所需理论级数少，萃取设备费用低。但溶剂回收设备大，回收溶剂消耗的热量多，所需操作费用高。所以，需要根据萃取和溶剂回收两部分的设备费进行经济核算，以确定适宜的萃取剂用量。

由三角形相图看出， $\frac{S}{F}$ 值愈小，操作线和联结线的斜率愈接近，所需的理论级数愈多，当萃取剂的用量减小至 S_{\min} 时，将会出现某一操作线和联结线相重合的情况，此时所需的理论级数为无穷多。 S_{\min} 的值可由杠杆规则求得。

[例 9-3] 在多级逆流萃取装置中，用纯溶剂 S 处理含溶质 A 为 30% 的原料液。已知原料液处理量为 2 000 kg/h，溶剂用量为 700 kg/h，要求最终萃余相中溶质 A 的质量分数不超过 7%。试求：①所需的理论级数；②若将最终萃取相中的溶剂全部脱除，求最终萃取液的流量和组成。

操作条件下的溶解度曲线和辅助曲线如本题附图所示。

解：(1) 所需的理论级数 由 $x_F = 30\%$ 在 AB 边上定出 F 点，联结 FS 。

操作溶剂比为 $\frac{S}{F} = \frac{700}{2\ 000} = 0.35$

由溶剂比在 FS 线上定出和点 M。

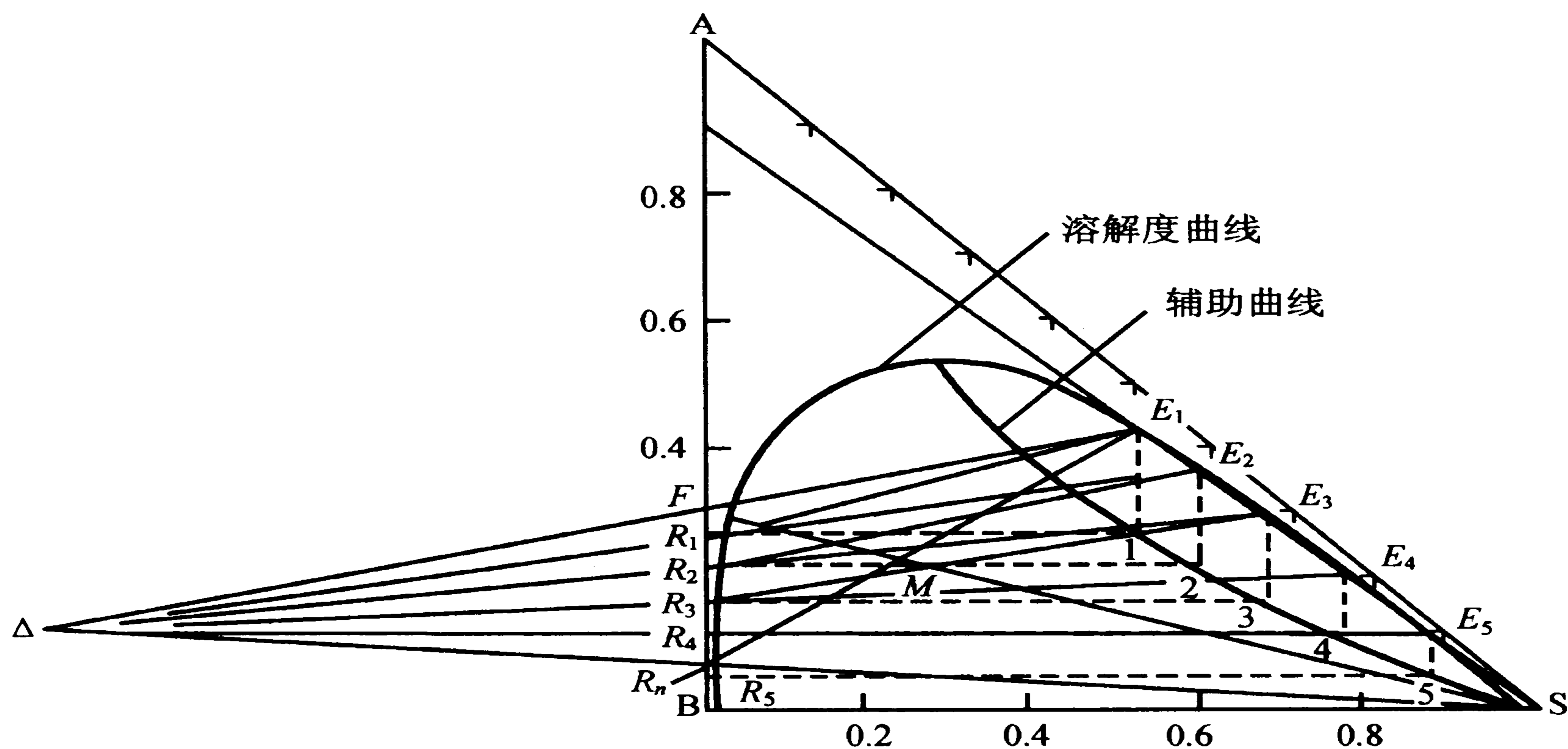
由 $x_n = 7\%$ 在相图上定出 R_n 点，联结 $R_n M$ 并延长交溶解度曲线于 E_1 点，此点即为最终萃取相组成点。

作点 E_1 与 F、点 S 与 R_n 的连线，并延长两线交于点 Δ ，此点即为操作点。

过点 E_1 作联结线 $E_1 R_1$ ， R_1 点即为与 E_1 呈平衡的萃余相组成点。

联结点 Δ ， R_1 并延长交溶解度曲线于 E_2 点，此点即为进入第一级的萃取相组成点。

重复上述步骤，过 E_2 点作联结线 $E_2 R_2$ ，得点 R_2 ，联结点 R_2 ， Δ 并延长交溶解度曲线于 E_3 点……由图可知，当作至联结线 $E_5 R_5$ 时， $X_5 = 5\% < 7\%$ ，即用 5 个理论级即可满足萃取分离要求。



例 9-3 附图

(2) 最终萃取液的流量和组成 联接点 S、 E_1 并延长交 AB 边于点 E_1^0 ，此点即代表最终萃取液的组成点。由图读得 $y_1^0 = 0.87$ 。

应用杠杆规则求 E_1 的流量，即

$$E_1 = M \times \frac{\overline{MR}}{\overline{E_1 R_n}} = (2\ 000 + 700) \times \frac{19.5}{43} = 1\ 224 \text{ (kg/h)}$$

萃取液由 E_1 完全脱除溶剂 S 而得到, 故可应用杠杆规则求得 E_1^0 , 即

$$E_1^0 = E_1 \times \frac{\overline{E_1 S}}{SE_1^0} = 1\,224 \times \frac{43.5}{91.5} = 582 \text{ (kg/h)}$$

2.3 萃取操作的设备

萃取操作是两液相间的传质, 由于两相间密度差和粘度均较小, 故两相的混合和分离均比气—液两相传质困难得多。设备特性也和气—液传质设备有较大的差异。目前工业上采用的萃取设备已超过 30 种, 下面仅介绍几种典型设备。

2.3.1 混合澄清槽

这是最早使用, 且目前仍广泛用于工业生产的一种分级接触式萃取设备。由混合槽和澄清槽两部分组成, 如图 9-27 所示。

混合槽中通常安装搅拌装置, 目的是使两相充分混合, 以利于传质。然后在澄清槽中进行分离, 对易于澄清的混合液, 可以利用两相密度差进行重力沉降分离。

混合澄清槽的传质效率较高, 可达 80% 以上, 操作方便, 结构简单, 但占地面积大, 能耗高, 设备投资和操作费用均较高, 近年来已逐渐转用萃取塔。

2.3.2 筛板塔

筛板塔的结构如图 9-28 所示, 塔内装有若干层筛板, 筛孔直径比气—液传质的孔径要小。工业中所用的孔径一般为 3~9 mm, 孔距为孔径的 3~4 倍, 板间距为 150~600 mm。如果选轻相为分散相 (图 9-28), 则其通过塔板上的筛孔而被分散成细滴, 与塔板上的连续相密切接触后便分层凝聚, 并凝结于上层筛板的下面, 然后借助压强差的推动, 再经筛孔而分散。重液相经降液管流至下层塔板, 水平横向流到筛板另一端降液管。两相如是依次反复进行接触与分层, 便构成逐级接触萃取。如果选择重相为分散相, 则应使轻相通过升液管进入上层塔板, 如图 9-29 所示。萃取设备的操作特性与分散相的选择有关。筛板萃取塔内

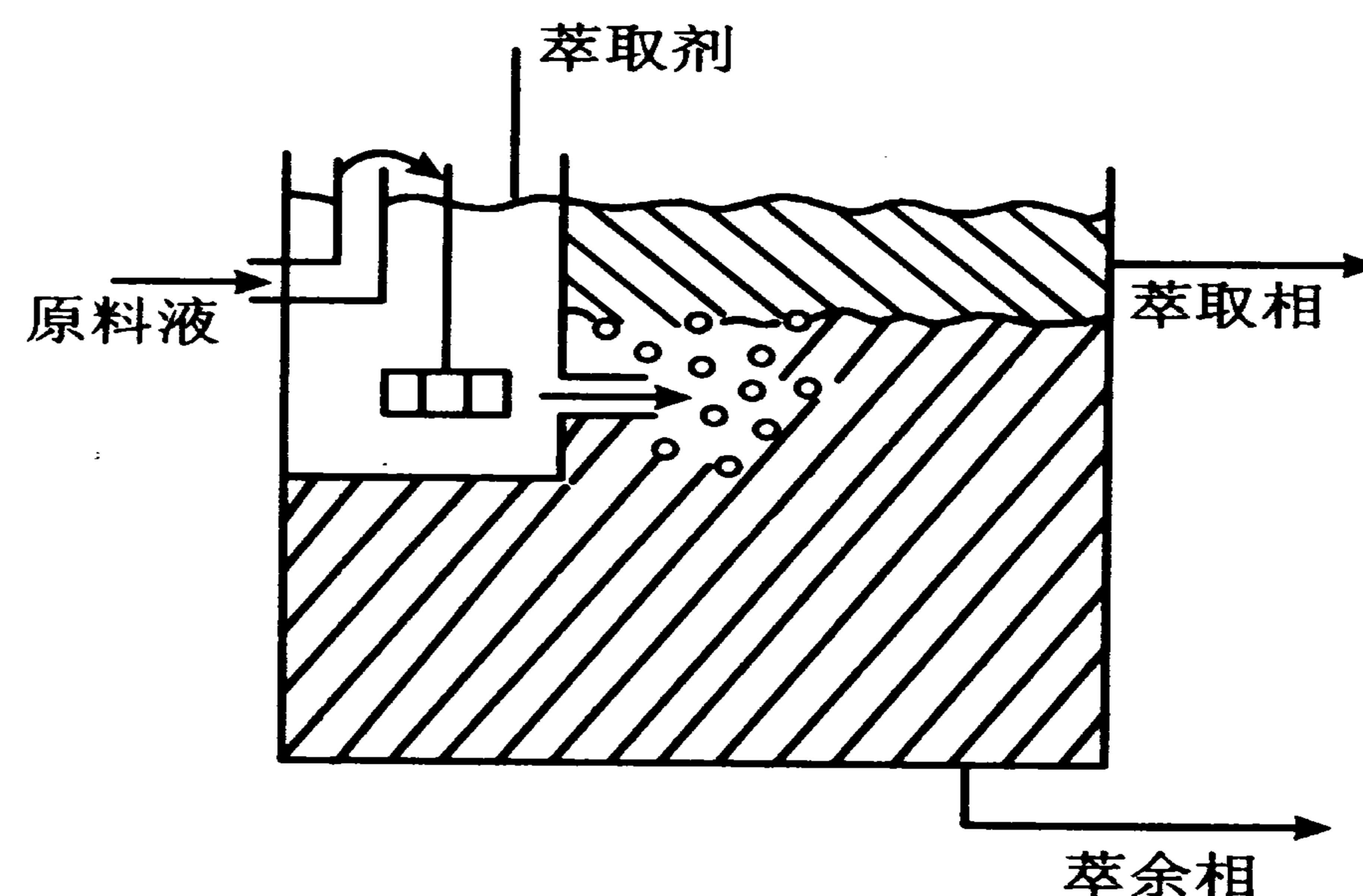


图 9-27 混合澄清槽

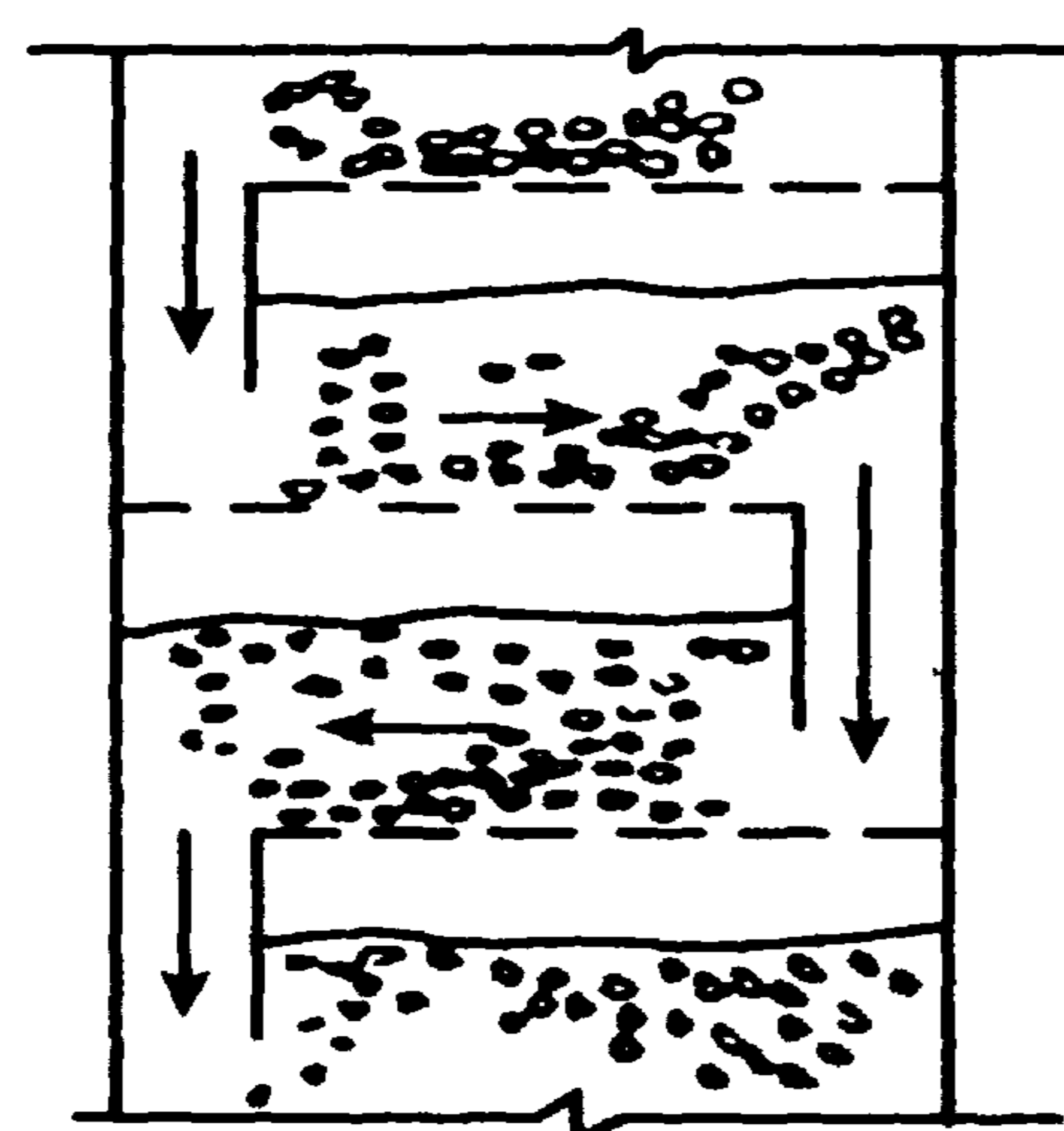


图 9-28 筛板萃取塔
(轻相为分散相)

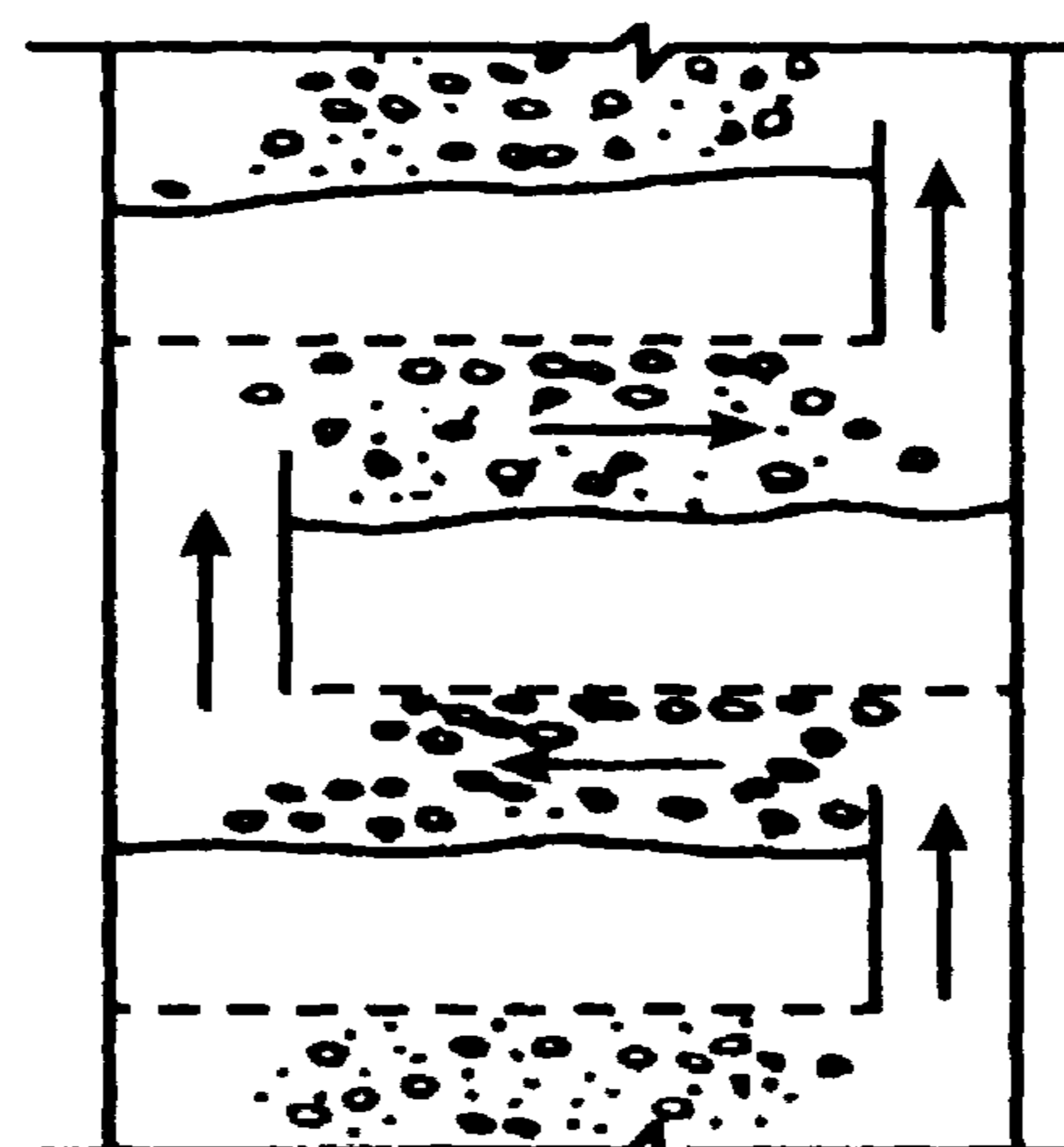


图 9-29 筛板萃取塔
(重相为分散相)

由于塔板的限制,减少了轴向返混,同时因分散相的多次分散和聚结,液滴表面不断更新,故筛板萃取塔的效率较高。又因筛板萃取塔结构简单,价格低廉,可处理腐蚀性料液,因而在许多萃取过程中得到广泛应用。

2.3.3 往复筛板塔

往复筛板塔的结构与脉冲筛板塔相似,见图 9-30,它将筛板固定在中心轴上,由塔顶的传动机构带动作上下往复运动。往复振幅一般为 3~5 mm,频率可达 1 000/min。在不发生液泛的前提下,频率愈高。塔效率愈高。

往复筛板塔的传质效率高,流动阻力小,生产能力大,故在生产上应用日益广泛。

2.3.4 离心萃取器

离心萃取器是利用离心力使两相快速充分混合并快速分离的萃取装置。至今已开发出多种类型的离心萃取器,广泛应用于制药(如抗生素的提取)、香料、染料、废水处理、核燃料处理等领域。

波德式离心萃取器也称离心薄膜萃取器,简称 POD 离心萃取器,是卧式微分接触离心萃取器的一种,其基本结构如图 9-31 所示,在外壳内有一个由多孔长带卷绕而成的螺旋形转子,其转速很高,一般为 2 000~5 000r/min,操作时轻

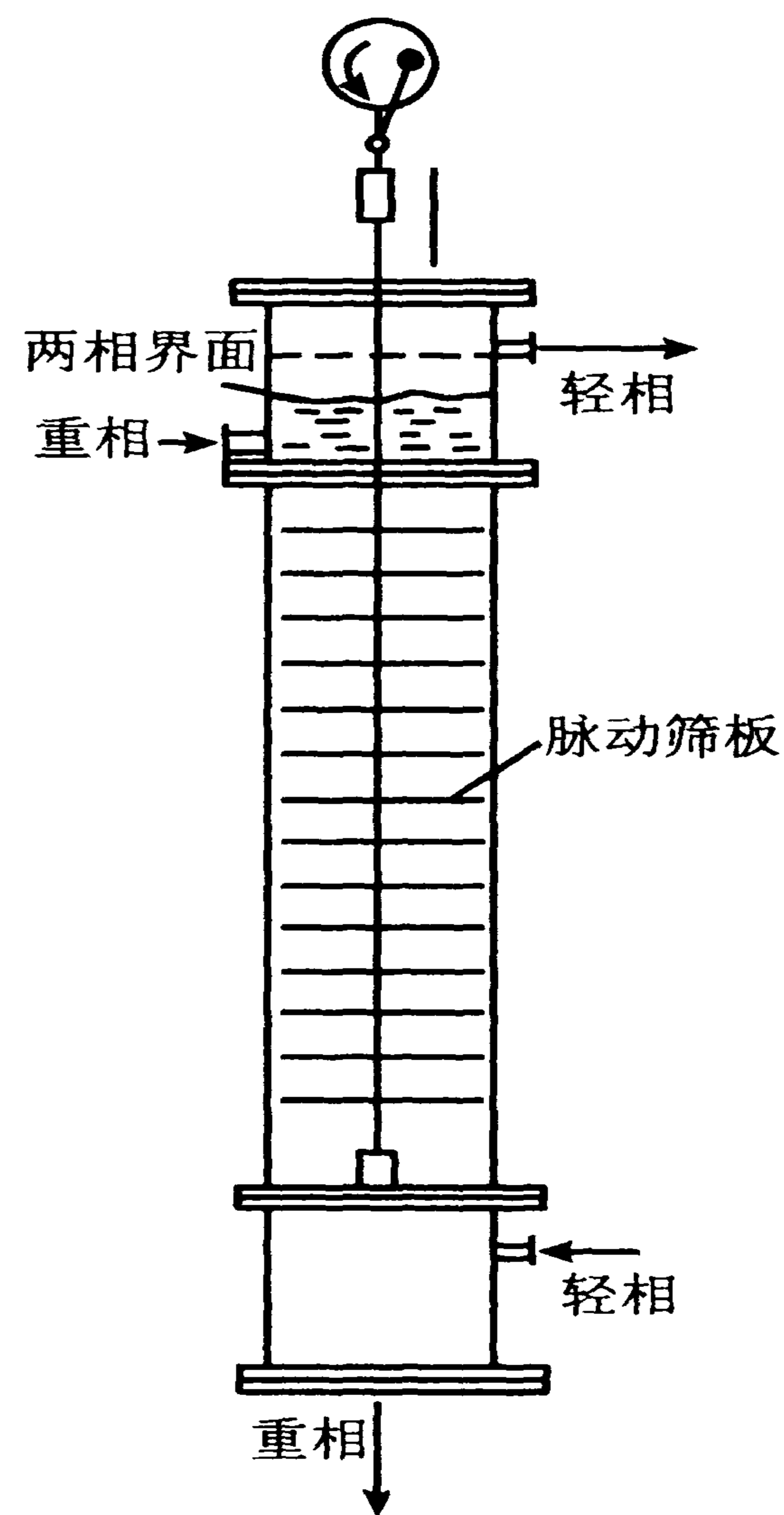


图 9-30 往复筛板塔的结构

操作时轻

液被引至螺旋的外圈，重相由螺旋中心引入。由于转子转动时所产生的离心力作用，重液相由螺旋的中部向外流，轻液相由外圈向中部流动，两相在逆向流动过程中，于螺旋形通道内密切接触。重液相从螺旋的最外层经出口通道而流到器外，轻液相则由中部经出口通道流到器外。它适宜于处理两相密度差很小或易发生乳化的物系。

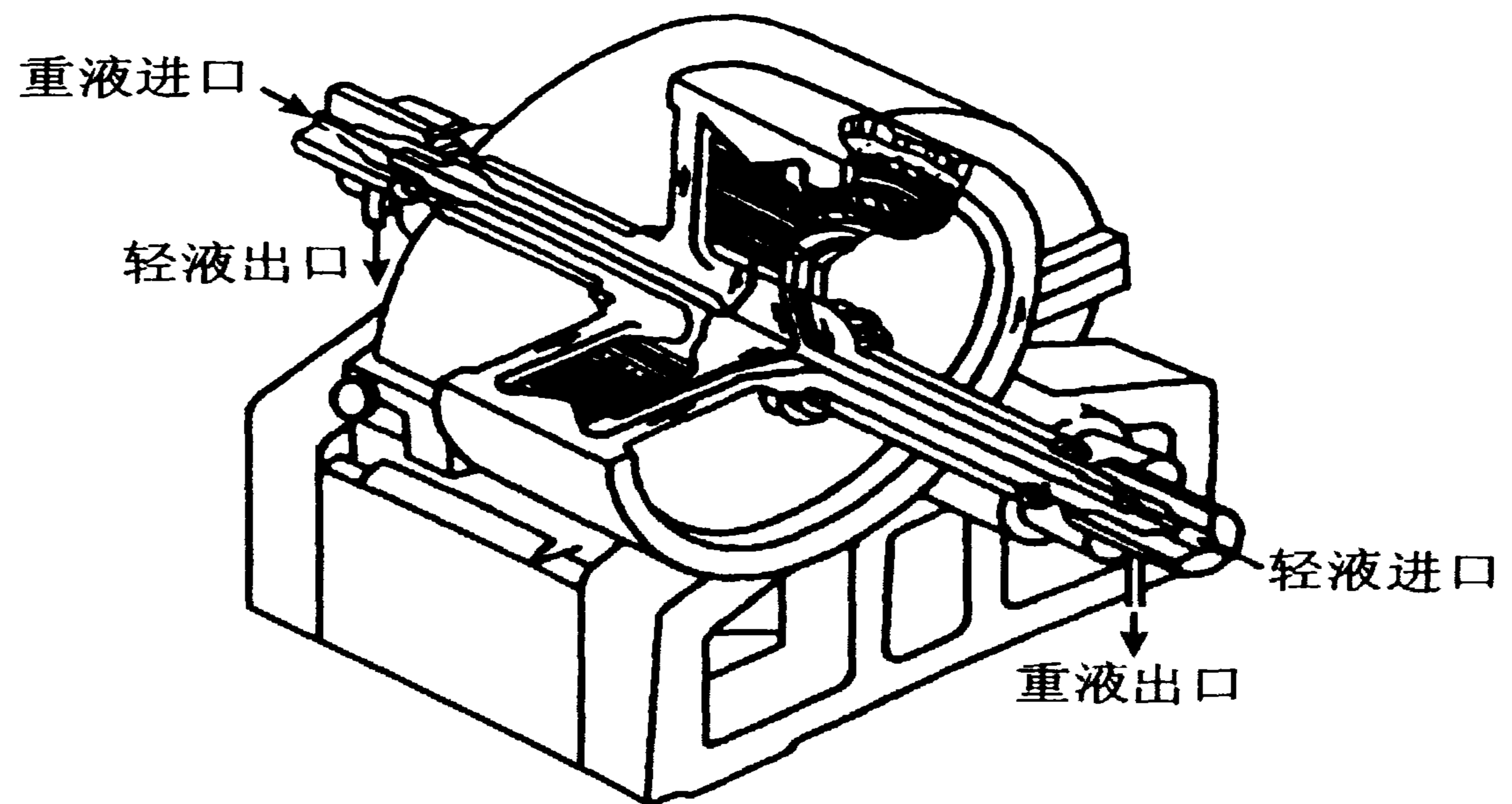


图 9-31 波德式离心萃取器

3 超临界流体萃取

超临界流体萃取是以超临界状态下的流体作为溶剂，利用该状态下的流体所具有的高渗透能力和高溶解能力萃取分离混合物的过程。目前已应用于商业用途的有：用超临界 CO_2 流体萃取咖啡中的咖啡因、啤酒中的呈味物质及香料中的精油等。

我国在超临界流体萃取技术方面起步较晚。1978年起，开始引进超临界流体萃取机，目前，我国的超临界流体萃取技术已逐步从研究阶段走向工业化。据不完全统计，我国已建成有十余套超临界流体萃取的设备。

3.1 超临界流体萃取的原理和特性

3.1.1 超临界流体的基本性质

物质处于其临界温度 (T_c) 和临界压力 (P_c) 以上状态时，向该状态气体加压，气体不会液化，只是密度增大，具有类似液态性质，同时还保留气体性能，这种状态的流体称为超临界流体。密度、粘度和扩散系数是超临界流体的三个基本性质。表 9-1 比较了超临界流体和常温常压下的气体、液体的这三个基本

性质。从中可以看出，超临界流体的密度接近于液体，粘度接近于气体，而扩散系数介于气体和液体之间，比液体大 100 倍左右，这意味着超临界流体具有与液体溶剂相近的溶解能力、同时超临界萃取时的传质速率将远大于其处于液态下的溶剂萃取速率且能够很快的达到萃取平衡。

表 9-1 超临界流体与气体和液体的物性比较

流 体	物 性		
	密度 ρ /(kg/m ³)	粘度 μ /Pa·s	扩散系数 D /(m ² /s)
气体 15~30℃, 常压	$(0.6\sim 2) \times 10^3$	$(1\sim 3) \times 10^{-5}$	$(0.1\sim 0.4) \times 10^{-4}$
超临界流体, T_c, P_c	$(0.2\sim 0.5) \times 10^3$	$(1\sim 3) \times 10^{-5}$	0.7×10^{-7}
超临界流体, $T_c, 4P_c$	$(0.4\sim 0.9) \times 10^3$	$(3\sim 9) \times 10^{-5}$	0.2×10^{-7}
液体 15~30℃, 常压	$(0.6\sim 1.6) \times 10^3$	$(0.2\sim 3) \times 10^{-3}$	$(0.2\sim 2) \times 10^{-9}$

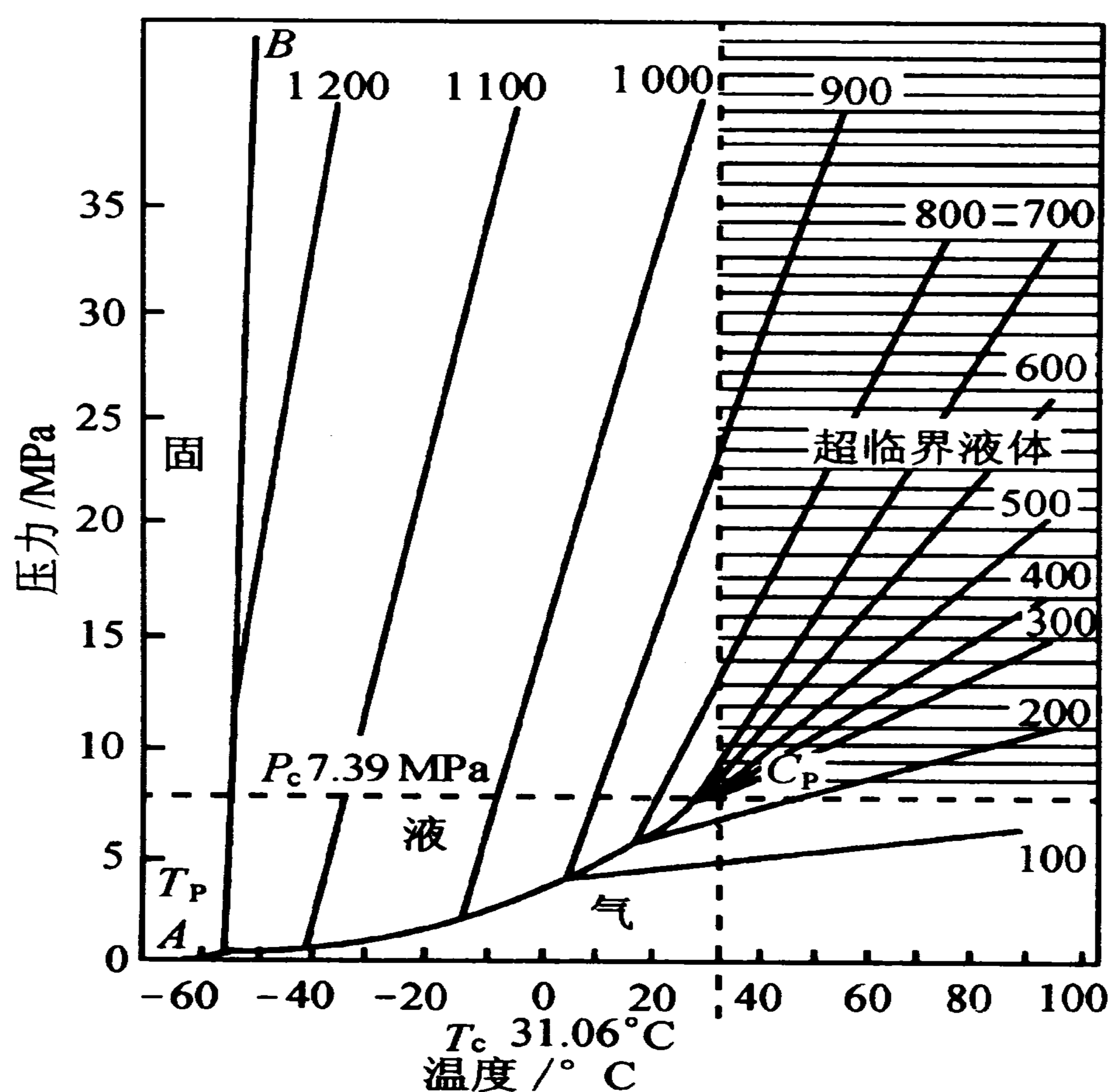
用于超临界流体萃取的溶剂很多，表 9-2 列出了一些常用溶剂的临界参数。表中各化合物以 CO₂ 最受注意。其临界压力适中，临界温度 31℃，分离过程可在接近室温条件下进行；而且超临界 CO₂ 密度大，溶解能力强，传质速率高；便宜易得，无毒惰性以及极易从萃取产物中分离出来等一系列优点，当前绝大部分超临界流体萃取都以 CO₂ 为溶剂。本节也以超临界 CO₂ 萃取为介绍重点。

表 9-2 部分超临界流体溶剂的临界数据

化合物	沸点/℃	临界点数据		
		临界温度 T_c /℃	临界压力 P_c /MPa	临界密度 ρ /(kg/m ³)
二氧化碳	-78.5	31.06	7.39	448
乙烷	-88.0	32.4	4.89	203
丙烷	-44.5	97	4.26	220
乙烯	-103.7	9.5	5.07	20
丙烯	-47.7	92	4.67	23
甲醇	64.7	240.5	7.99	272
乙醇	78.2	243.4	6.38	276
异丙醇	82.5	235.3	4.76	27
一氧化二氮	-89.0	36.5	7.23	457
甲乙醚	7.6	164.7	4.40	272
乙醚	34.6	193.6	3.68	267
六氟化硫	-63.8	45	3.76	74
水	100	374.2	22.00	344

3.1.2 超临界 CO₂ 流体的基本性质

纯二氧化碳压力和温度、密度的关系如图 9-32 所示。图中 A~T_p 线表示 CO₂ 气—固平衡的升华曲线，B~T_p 线表示 CO₂ 的液—固平衡熔融曲线，T_p~C_p 线表示 CO₂ 的气—液平衡蒸汽压曲线。T_p 为气—液—固三相共存的三相点，纯物质都有确定的三相点。沿气—液饱和曲线增加压力和温度则达到临界点 C_p。物质在临界点状态下，气液界面消失，体系性质均一，不再分为气体和液体，相对应的温度和压力称为临界温度和临界压力。物质通常有其固定的临界点（CO₂ 临界点 T_c=31.06℃，P_c=7.39 MPa）。当体系处在高于临界压力和临界温度时，称为超临界状态（图中阴影线区域）。如前所述，超临界状态既不是气体也不同于液体，所以人们普遍称其为流体状态，相应的分离过程称为超临界流体萃取过程。



9-32 纯 CO₂ 压力和温度、密度的关系各直线上数值为 CO₂ 密度值，kg/m³

CO₂ 的临界温度是最接近室温的，其临界压力也比较适中。特别是 CO₂ 的临界密度 ρ (448 kg/m³) 是常用超临界溶剂中最高的（合成氟化物除外）。已知

超临界流体的溶解能力一般随流体密度增加而增加,可见 CO_2 具有最适合作为超临界溶剂的临界点数据。超临界 CO_2 流体密度变化规律是 CO_2 作为溶剂最受关注的参数。图 9-32 中一组不同密度直线表示 CO_2 流体密度随压力、温度的变化关系。数据表明, CO_2 流体密度是压力和温度的函数。其变化规律有如下两个特点: ①在超临界区域, CO_2 流体密度可以在很宽的范围内变化(从 150 kg/m^3 增加到 900 kg/m^3 之间),也就是说适当控制流体压力和温度可以使溶剂密度变化达到 3 倍以上; ②在临界点附近,压力或温度的微小变化,可以大幅度改变流体的密度。由于 CO_2 溶剂的溶解能力取决于流体密度,使得以上两个特点成为超临界 CO_2 流体萃取的最基本因素,也是超临界萃取过程参数选择的重要依据。

3.1.3 夹带剂效应

超临界流体的最大弱点就是溶解度比较小,萃取时需要增加溶剂的循环次数才能得到足够的萃取量,从而提高了操作费用。增大超临界流体对溶质的溶解度,成为超临界流体萃取技术进入实际应用的关键。经研究发现,在超临界萃取过程中,加入某一特定物质,可以大大提高对溶质的溶解度,这就是夹带剂效应。所谓夹带剂(或称提携剂)就是在纯超临界流体中加入一种少量的、可以与之混溶的、挥发性介于被分离物质与超临界组分之间的物质。按极性不同,可分为极性夹带剂和非极性夹带剂。

一般地讲,夹带剂具有以下几方面作用: ①增加溶解度,例如气相中含有百分之几的夹带剂,使溶质溶解度的增加可与增加数百个大气压的作用相当。②加入与溶质起特定作用的夹带剂,可大大提高溶质的分离因子。③增加溶质溶解度对温度、压力的敏感程度,使被萃取组分在操作压力不变的情况下,适当提高温度就可使其溶解度大大降低。④夹带剂可用做反应物。⑤能改变溶剂的临界参数。对于热敏物质,当萃取温度受到限制时,溶剂的临界温度越接近于溶质的最高允许萃取温度,则溶解度越高。用单组分溶剂不能满足这一要求时,可使用混合溶剂。

3.2 超临界流体萃取的流程和应用

3.2.1 超临界流体萃取的典型流程

超临界流体萃取过程主要由萃取和分离两部分组成。在萃取阶段,超临界流

体将所需组分从原料中萃取出来；在分离阶段，通过改变某个参数，使萃取组分与超临界流体相分离，并使萃取剂循环使用。根据分离方法的不同，可将超临界流体萃取的流程分为3类，即等温变压流程、等压变温流程和等温等压吸附流程，如图9-33所示。

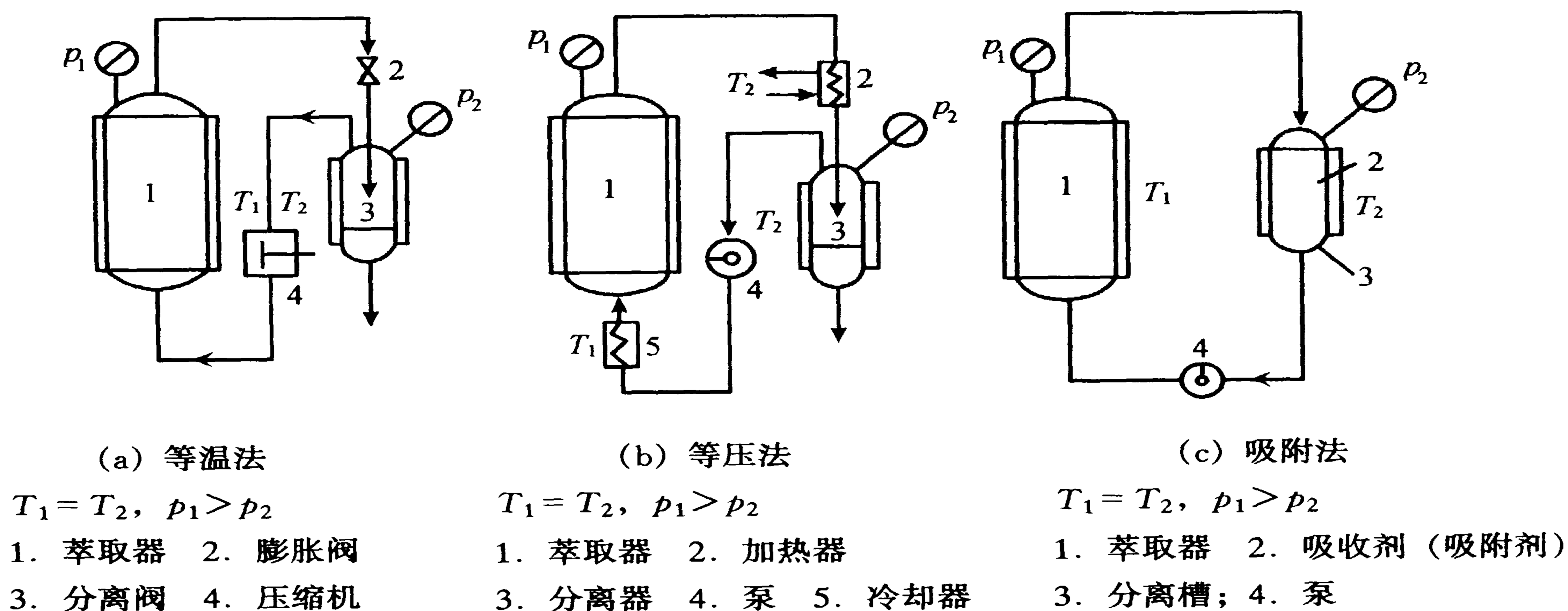


图 9-33 超临界流体萃取的三种典型流程

(1) 等温变压流程 等温变压流程是利用不同压力下超临界流体萃取能力的不同，通过改变压力使溶质与超临界流体相分离。所谓等温是指在萃取器和分离器中流体的温度基本相同。这是最方便的一种流程，如图9-33(a)所示。首先使萃取剂通过压缩机加压达到超临界状态，而后超临界流体进入萃取器与原料混合进行超临界萃取，萃取了溶质的超临界流体经减压阀后压力下降，密度降低，溶解能力下降，从而使溶质与溶剂在分离器中得到分离。然后再通过压缩使萃取剂达到超临界状态并重复上述萃取—分离步骤，直至达到预定的萃取率为止。

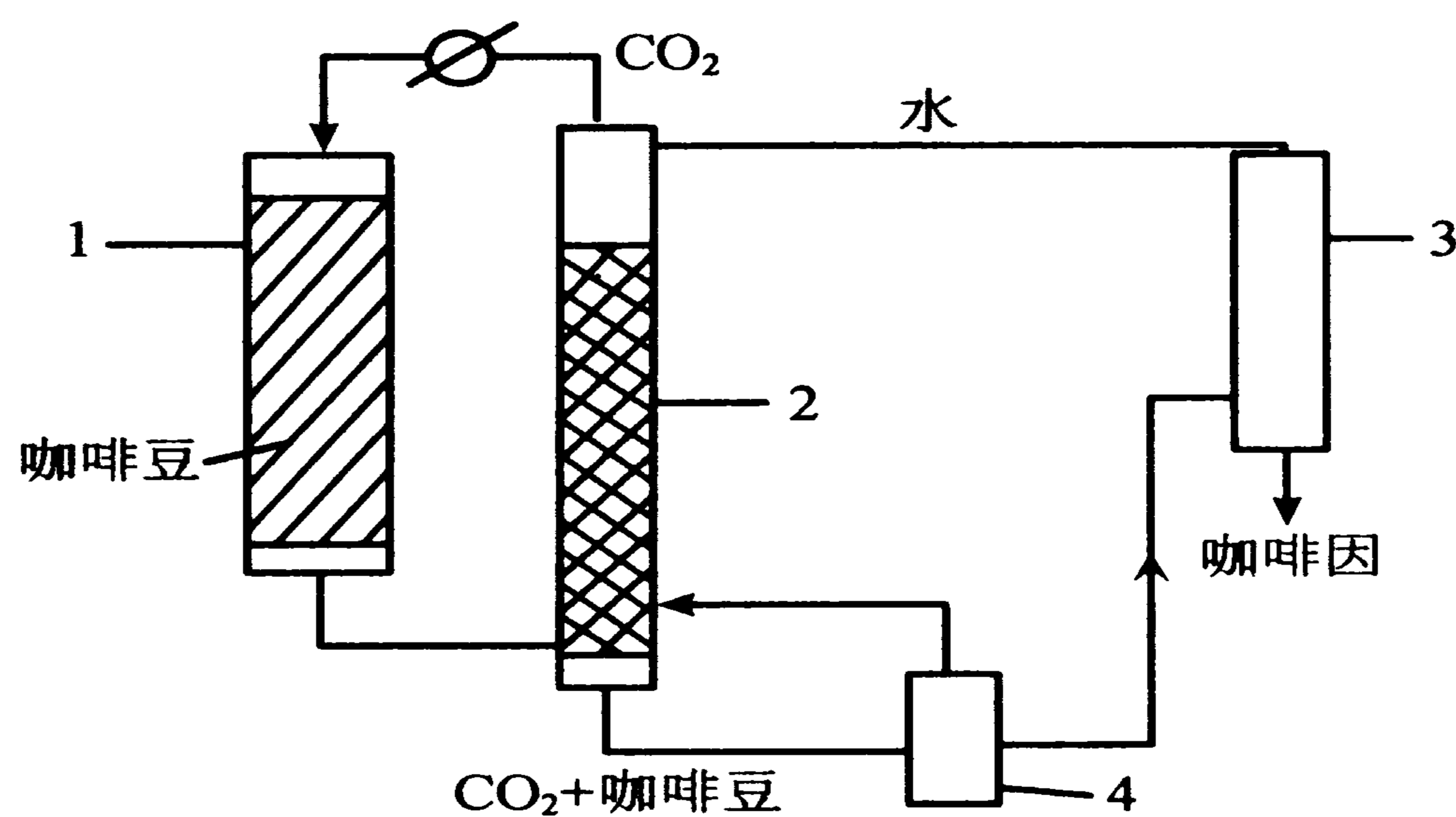
(2) 等压变温流程 等压变温流程是利用不同温度下物质在超临界流体中的溶解度差异，通过改变温度使溶质与超临界流体相分离。所谓等压是指在萃取器和分离器中流体的压力基本相同。如图9-33(b)所示，萃取了溶质的超临界流体经加热升温使溶质与溶剂分离，溶质由分离器下方取出，萃取剂经压缩和调温后循环使用。

(3) 等温等压吸附流程 等温等压吸附流程是在分离器内放置仅吸附溶质而不吸附萃取剂的吸附剂，溶质在分离器内因被吸附而与萃取剂分离，萃取剂压缩后循环使用；如图9-33(c)所示。

对比等温、等压和吸附 3 种基本流程的能耗可见，吸附法理论上不需压缩能耗和热交换能耗，应是最省的过程。但该法只适用于可使用选择吸附方法分离目标的物系，绝大多数天然产物分离过程很难通过吸附剂来收集产品，所以吸附法只适用于少量杂质脱除过程，如咖啡豆中脱除咖啡因的过程是最成功的例子。已知一般条件下，温度变化对 CO_2 流体的溶解度影响远小于压力变化的影响。因此，通过改变温度的等压法工艺过程，虽然可节省压缩能耗，但实际分离性能受到很多限制，实用价值很小。所以通常超临界 CO_2 萃取过程大多数采用改变压力的等温法流程。

3.2.2 超临界流体萃取技术在食品工业中的应用

(1) 咖啡豆脱除咖啡因 超临界流体萃取技术的最早大规模工业化应用是天然咖啡豆的脱除咖啡因。1978年德国建立了第一座为上述目的的超临界流体萃取加工厂。如图 9-34 所示，其生产过程大致为：先用机械法清洗咖啡豆，去除灰尘和杂质；随后加蒸汽和水预泡，提高其水分含量达 30%~50%；然后将预泡过的咖啡豆转入萃取罐，不断往罐中送入 CO_2 (操作温度 70~90℃，压力 16~20 MPa，密度 400~650 kg/m^3)，咖啡因就逐渐被萃取出来。带有咖啡因的 CO_2 被送往清洗罐，使咖啡因转入水相。然后水相中咖啡因用蒸馏法加以回收， CO_2 则循环使用。提取后的咖啡仍保留其特有的芳香物质。



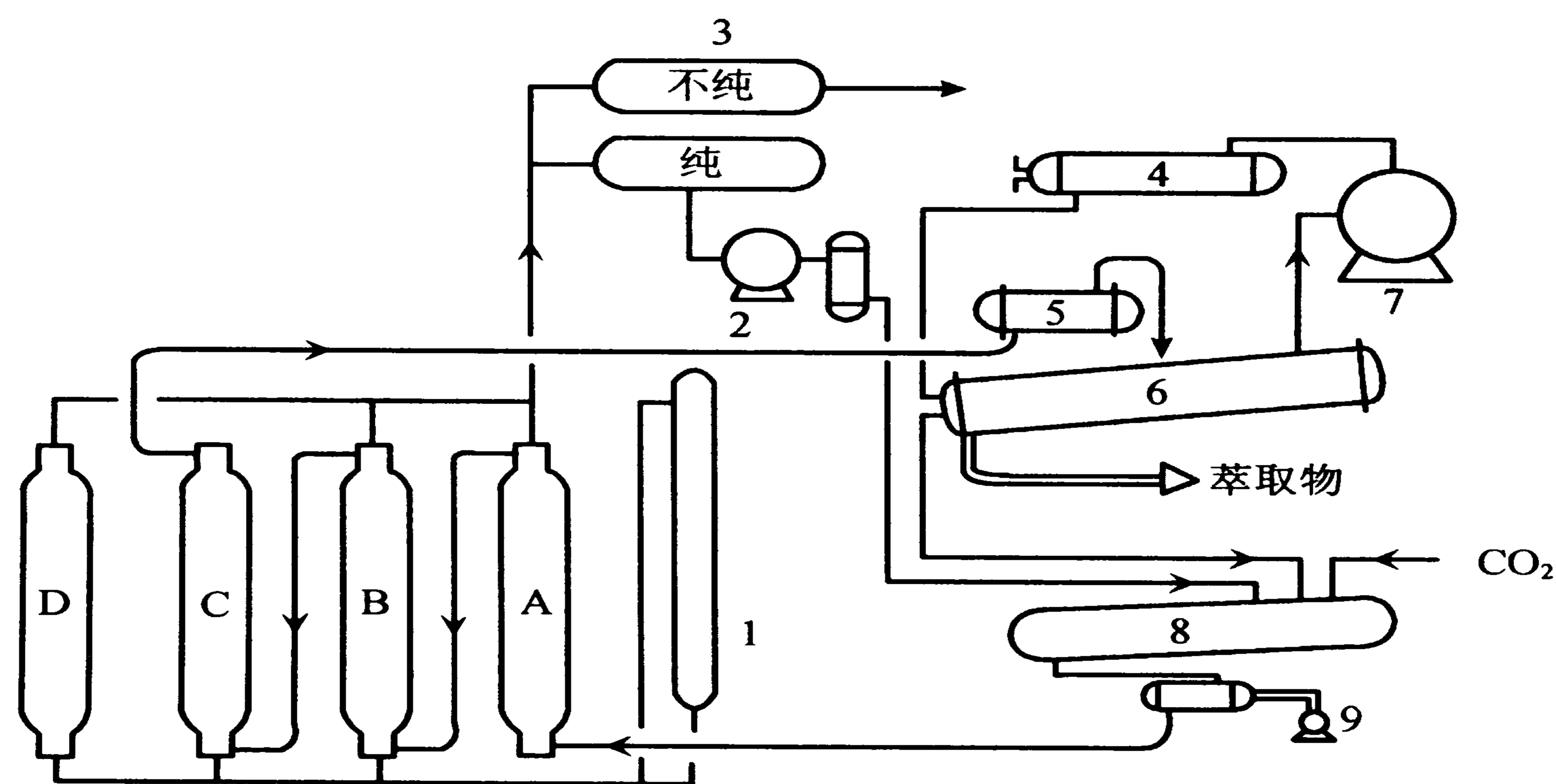
1. 萃取罐 2. 水洗塔 3. 蒸馏塔 4. 脱气罐

图 9-34 咖啡豆萃取

(2) 啤酒花萃取 工业上最早应用超临界流体萃取技术于啤酒花萃取也是在德国。啤酒花中的有效成分是挥发性油和软树脂中的葎草酮及 α -酸，挥发性油赋予啤酒以特有的香味，而葎草酮和 α -酸在麦芽汁煮沸过程中，将异构化为异葎草酮和异 α -酸，这是造成啤酒特殊苦味的重要物质。采用超临界流体萃取法制造啤酒浸膏时，首先把啤酒花磨成粉状，使之更易与溶剂接触。然后装入萃取罐，密封后通入超临界 CO_2 ，操作温度 35~38℃，压力 8~30 MPa。达到萃取要求后，浸出物随 CO_2 一起被送至分离罐，经过降压分离得到含浸膏 99% 的黄绿色产物。据报道，虽然用超临界法萃取啤酒花的成本较常规溶剂处理法的成本高，但用前者得到的是高质量、富含风味物的浸膏，同时也避免了使用可能致癌

的化学物质。

图 9-35 为超临界 CO_2 萃取啤酒花的生产装置流程示意图。在该生产装置中有 4 个萃取罐，在每个萃取周期中总有一个罐是轮空的。生产时，超临界 CO_2 依次穿过每个罐中的啤酒花碎片，然后含萃取物的 CO_2 （即混合物）进入下一个热交换器，在该热交换器中，混合物中的 CO_2 受热蒸发，萃取物（啤酒浸膏）脱溶，并自动排出，蒸发的 CO_2 经再压缩（此时温度很高），进入后冷却器预冷（此时温度仍较高），之后进入热交换器与上述混合物进行间壁式热交换，管内为再压缩的 CO_2 ，管外为含萃取物的 CO_2 混合物。冷凝后的 CO_2 流入 CO_2 贮罐，经深冷器冷却再返回到萃取罐。从传送罐来的 CO_2 可被送往任何一个萃取罐。另外，两个气罐用于暂存整个装置系统的纯 CO_2 和不纯的 CO_2 。



1. 传送罐 2, 7. 压缩罐 3, 8. CO_2 气罐 4. 后冷却器
5. 预热器 6. 热交换器 9. 深冷器

图 9-35 超临界 CO_2 萃取啤酒花的生产装置流程示意图

3.3 超临界流体萃取技术的应用前景

在食品工业应用中，超临界二氧化碳萃取法与传统提取法相比，具有许多优点：例如在较低温度下提取；能稳定地处理对温度敏感的物质；产品不含残留溶剂；通过调节温度和压力，溶剂的溶解度可得到改变，可选择地分离非挥发物；

溶剂回收简单, 无毒无害, 无环境污染问题; 具有杀菌保鲜作用; 二氧化碳不易燃烧, 安全可靠等。但超临界 CO_2 萃取需要高压设备, 过程的技术要求高, 因而设备投资远较传统分离方法为高。

随着超临界流体萃取技术的不断完善以及和其他高新技术相结合使用, 一定会改变目前超临界流体萃取投资费用高的状态, 超临界萃取技术必将得到更广泛的应用。

习题

1. 设计一多级逆流接触浸出设备, 以淡水为溶剂每小时处理 4 t 炒咖啡豆以制造速溶咖啡。咖啡中可溶出固体含量为 24%, 含水量可忽略不计。离开设备的浸出液含溶解固体 30%, 要求浸出液中有 95% 的可溶固体被回收, 试确定:

- (1) 每小时生产的浸出液量;
- (2) 每小时所耗的淡水量;
- (3) 若级效率为 70%, 每吨惰性固体持液 1.7 t, 求级数。

2. 在逆流操作的设备中, 将含油 20% (质量分数, %) 的油籽进行浸出, 离开末级的溢流含油量为 50%, 从此溶液中回收得油 90%。若用某新鲜溶剂来浸出油籽, 同时在底流中每 1 kg 不溶性固体持有 0.5 kg 溶液, 试问在恒底流操作下所需理论级数是多少? (用三角相图法求解)

3. 在多级逐流接触设备中, 以汽油为溶剂进行大豆浸出操作, 以生产豆油。若大豆最初含油量为 18%, 最后浸出液含油 40%, 原料中总含油的 90% 被浸出, 试计算必需的级数。假设在第一级混合器中, 大豆所含的油全被浸出。又设每级均达平衡, 且每级沉降分离后的底流豆渣中持有相当于一半固体量的溶液。

4. 洗涤是一种与浸出相类似的操作。它们主要的区别在于, 洗涤中的惰性固体是有价值的物质, 而溶剂多半是水。今有 50 kg 新鲜的酪乳凝乳, 当沉淀和沥水后, 发现持有 60% 的含水量, 且此水分中含有 4.5% 乳糖。然后, 凝乳用水多次洗涤, 除去大部分乳糖。若洗涤共进行 3 次, 每次洗涤水用量为 90 L, 试计算干燥后酪乳的残糖量。若采用一次洗涤法, 要达到同样的残糖量, 问要用多少洗涤水? 假定每次洗涤和沥水后, 凝乳的持液量均为 66%。

5. 棕榈仁含油 50%。对 1 t 的原料使用 1 t 的己烷进行逆流接触浸出。假设残渣中油和溶剂的量与全量之比为常数 0.5。试问:

- (1) 为了使油的浓度减少到 1% (干基), 必需的理论级数是多少?

(2) 其他条件不变, 若 1 t 棕榈仁使用 2 t 溶剂, 则需理论级多少?

(3) 1 t 原料仍使用 1 t 溶剂, 但残渣经压榨, 且其组成点是溶剂 25%, 脱油干固体 75% 所代表的线。若达到同样的要求, 求所需的级数。

6. 25℃ 时, 醋酸 (A) — 庚醇-3 (B) — 水 (S) 的平衡数据如本题附表所示。试求:

(1) 在三角形相图上绘出溶解度曲线; 在直角坐标上绘出分配曲线。

(2) 由 50 kg 醋酸、50 kg 庚醇-3 和 100 kg 水组成的混合液的坐标点位置。试确定混合液经过充分混合并静置分层后, 平衡的两液层的组成和质量。

(3) 上述两液层的分配系数 k_A 及选择性系数 β 。

(4) 从上述混合液中蒸出多少千克水才能成为均相混合液。

习题 6 附表 1 溶解度曲线数据 (质量分数)

%

醋酸 (A)	庚醇-3 (B)	水 (S)	醋酸 (A)	庚醇-3 (B)	水 (S)
0	96.4	3.6	48.5	12.8	38.7
3.5	93.0	3.5	47.5	7.5	45.0
8.6	87.2	4.2	42.7	3.7	53.6
19.3	74.3	6.4	36.7	1.9	61.4
24.4	67.5	7.9	29.3	1.1	69.6
30.7	58.6	10.7	24.5	0.9	74.6
41.4	39.3	19.3	19.6	0.7	79.7
45.8	26.7	27.5	14.9	0.6	84.5
46.5	24.1	29.4	7.1	0.5	92.4
47.5	20.4	32.1	0.0	0.4	99.6

习题 6 附表 2 联结线数据 (质量百分比)

%

水层	庚醇-3层	水层	庚醇-3层
6.4	5.3	38.2	26.8
13.7	10.5	42.1	30.5
19.8	14.8	44.1	32.6
26.7	19.2	48.1	37.9
33.6	23.7	47.6	44.9

7. 在单级萃取装置中, 用纯水萃取含醋酸 30% (质量分数, %; 下同) 的醋酸—庚醇-3 混合液 1 000 kg, 要求萃余相中醋酸组成不大于 10%。操作条件下的平衡数据见习题 6。试求: ①水的用量为多少千克; ②萃余相的量及醋酸的萃余率 (即萃余相中的醋酸占原料液中醋酸的比例, %)。

8. 在 25℃ 下, 用甲基异丁基甲酮 (MIBK) 从含丙酮 40% (质量分数, %) 的水溶液中萃取丙酮。原料液的流量为 1 500 kg/h。试求:

(1) 当要求在单级萃取装置中获得最大组成的萃取液时, 萃取剂的用量为若干 kg/h。

(2) 若将①求得的萃取剂用量分作两等份进行两级错流萃取, 试求最终萃余相的流量和组成。

(3) 比较①和②两种操作方式中丙酮的回收率 (即萃出率)。

习题 8 附表 1 溶解度曲线数据 (质量分数)

%

丙酮 (A)	水 (B)	MIBK (S)	丙酮 (A)	水 (B)	MIBK (S)
0	2.2	97.3	48.5	24.1	27.4
4.6	2.3	93.1	50.7	25.9	23.4
18.9	3.9	77.2	46.6	32.8	20.6
24.4	4.6	71.0	42.6	45.0	12.4
28.9	5.5	65.6	30.9	64.1	5.0
37.6	7.8	54.6	20.9	75.9	3.2
43.2	10.7	46.1	3.7	94.2	2.1
47.0	14.8	38.2	0	98.0	2.0
48.5	18.8	32.8			

习题 8 附表 2 连接线数据 (丙酮的质量分数)

%

水层	MBK 层	水层	MBK 层
5.58	10.66	29.5	40.0
11.83	18.0	32.0	42.5
15.35	25.5	36.0	45.5
20.6	30.5	38.0	47.0
23.8	35.3	41.5	48.0

9. 将习题 8 的两级错流接触萃取改为两级逆流接触萃取, 其他条件不变, 试求丙酮的萃取率。

思考题

1. 对于一种液体混合物，根据哪些因素决定是采用蒸馏还是萃取方法进行分离？
2. 分配系数 $k_A < 1$ ，说明所选择的萃取剂不适宜？如何判断用某种溶剂进行萃取分离的难易与可能性？
3. 温度对于浸出分离效果有何影响？如何选择浸出操作的温度？
4. 如何确定单级萃取操作中的可能获得的最大萃取液组成？对于 $k_A < 1$ 和 $k_A > 1$ 两种情况确定方法是否相同？
5. 如何选择溶剂比？
6. 根据哪些因素来决定是采用错流还是逆流操作流程？

本章重点符号说明

符号	含义	计量单位
A	溶质	
A	浸出面积	m^2
α	溢流和底流比	
B	稀释剂的质量或质量流量	kg 或 kg/s
	惰行固体的质量或质量流量	kg 或 kg/s
d_p	液滴平均直径	m
E	萃取相的质量或质量流量	kg 或 kg/s
F	原料液的质量或质量流量	kg 或 kg/s
k	分配系数	
K	单位质量惰性固体所持有的溶液量	kg/kg
L	底流量	kg 或 kg/s
M	混合液的质量或质量流量	kg 或 kg/s
N	总理论级数	
N_T	总理论级数	
N_R	总实际级数	
n	转速	
η	级效率	

续表

符号	含义	计量单位
R	萃余相的质量或质量流量 残留率或损失率	kg 或 kg/s
R°	萃余液的质量或质量流量	kg 或 kg/s
S	萃取剂的质量或质量流量	kg 或 kg/s
V	溢流量 体积流量	kg 或 kg/s m^3/s
x	萃余相中溶质 A 的质量分数	
X	萃余相中溶质 A 的质量分数比	kg(A)/kg(B)
x°	萃余液中溶质 A 的质量分数	
y	萃取相中溶质 A 的质量分数	
Y	萃取相中溶质 A 的质量分数比	kg(A)/kg(B)
y°	萃取液中溶质 A 的质量分数	
Z	萃取溶剂中溶质 A 的质量分数比	kg(A)/kg(B)
β	选择性系数	
σ	界面张力	N/m
φ	萃余百分率	
μ	粘度	Pa s
τ	时间	s
Δ	萃取级间某一截面处两股物料量之差	
下标		
A	溶质	
B	稀释剂 惰性固体	
F	原料液	
M	混合液	
max	最大	
min	最小	
S	萃取剂 溶剂	

参考文献

[1] 今村等. 超临界炭酸抽出かス技術
の食品への应用. New Food Industry,

1992, 34 (2)

[2] 木村等. 食品加工の新技术. 普及

- 版, 东京: 株式会社シーエムシー, 2000
- [3] 陈敏恒等主编. 化工原理. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1999
- [4] 高福成主编. 食品工程原理. 第1版. 北京: 中国轻工出版社, 1998
- [5] 孙朝栋主编. 食品工程学. 台湾: 艺轩图书出版社, 1994
- [6] 邓修等主编. 化工分离过程. 第1版. 北京: 科学出版社, 2000
- [7] 姚玉英主编. 化工原理. 第1版. 天津: 天津科学技术出版社, 1992
- [8] 高福成主编. 现代食品工程高新技术. 第1版. 北京: 中国轻工出版社, 1997
- [9] 贾绍义等主编. 化工传质与分离过程. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [10] 大矢晴彦编著. 张瑾译. 分离的科学与技术. 第1版. 北京: 中国轻工出版社, 1999
- [11] 高福成主编. 食品分离重组工程技术. 第1版. 北京: 中国轻工出版社, 1998
- [12] Dieter G. Food Marketing Technology. 1995. 9 (5). 46
- [13] U. Lenhard. Food Marketing Technology. 1990. 4 (2). 56
- [14] 张镜澄主编. 超临界流体萃取. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2000