

8.7. Szilárd - folyadék extrakció

8.7.1. Elméleti összefoglaló

Szilárd - folyadék extrakción oldható anyag szelektív kioldását értjük oldhatatlan szilárd vázanyagból folyékony oldószerrel. Ez a művelet számos értékes anyag (pl. cukor, növényolaj, gyógynövény hatóanyag, stb.) kinyerésére szolgál. Vegyük példaként a cukorrépa extrakcióját. A cukorrépa szeletet 70°C -os forró vízzel extrahálják. A kinyerendő cukor a sejtében van oldott formában. Mivel ez esetben a sejt és az extrahálólé azonos anyag, ezért az extrakció során koncentráció kiegyenlítődés megy végbe. Az oldott cukor molekula a sejt falakon át a répaszelet külső felületéhez diffundál. Ez az akadályozott diffúzió a sebesség meghatározó folyamat. A kísérleti tapasztalatok szerint a szilárd részecskét körülvevő lamináris határreteg diffúziós ellenállása a belső diffúziós ellenálláshoz képest elhanyagolható, még kis áramlási Reynolds-számoknál is, ha az oldott anyag effektív diffúziós állandója (D_{eff}) a szilárd vázanyagban kicsi és a diffúziós úthossz nagy. Ezért hívják ezt műveletet diffúziós extrakciónak is.

A diffúziós extrakció matematikai modellezésénél a következő egyszerűsítő feltételeket fogadjuk el:

1. Szakaszos extrakciónál az extrahálólé (B) és a sejtlé tömegének (A) aránya a művelet során nem változik (*folyadékarány*: $f = B/A = \text{állandó}$). Folyamatos extrakciónál a tömegáramok aránya állandó.
2. Az extrahálólé és a sejtlé sűrűsége az extrakció alatt gyakorlatilag nem változik.
3. A kioldódó komponenst a szilárd vázanyag csak gyengén és elhanyagolható mértékben adszorbeálja.
4. A sejtlé (raffinátum) összetétele az extrakció kezdetén ($t = 0$) a szilárd anyagban mindenütt azonos: x_0 (kg értékes anyag / kg sejtlé).
5. Az extrahálódó anyag azonos alakú és méretű szabályos részecskékből áll, és az extrakció közben a részecskék alakja és mérete nem változik.
6. Az extrahálódó anyag lemez, henger vagy gömb alakú (pl. gyógynövény levél, szár illetve aprított, őrölt anyag). Feltételezzük, hogy a planparallel lemez a vastagságához képest a tér másik két irányában végtelen kiterjedésű, a henger alakú részecske az átmérőjéhez viszonyítva végtelen hosszúságú.
7. A szilárd részecske minden irányban azonos tulajdonságú (izotróp), azaz az effektív diffúziós tényező értéke iránytól független.
8. Szakaszos extrakciónál a folyadékot keverjük vagy cirkuláltatjuk a rendszerben, így az extrahálólé tökéletesen kevertnek tekinthető, azaz az extrahálólében mindenütt ugyanaz a koncentráció.

Amikor a kezdetben szobahőmérsékletű anyagot forró oldószerrel extraháljuk, akkor is a részecskében egyenletes hőmérséklettel számolhatunk, mivel a hő terjedése a szilárd anyagban sokkal gyorsabb folyamat, mint a diffúzió (a LEWIS-szám $Le = a/D_{eff} \geq 10^3$, ahol a a hődiffuzivitási tényező, D_{eff} az effektív diffúziós tényező).

Az instacionárius hővezetés differenciál egyenletét sík, henger és gömb alakú testekre először FOURIER írta fel 1808-ban [1]. Matematikailag a diffúziós folyamatot leíró FICK törvény (1855) hasonló FOURIER hővezetési törvényéhez.

8.7.1.1. Szakaszos extrakció számítása

A szilárd vázanyagba zárt sejtében végbemenő diffúziós folyamatot a FICK II. differenciálegyenlet írja le. A diffundáló anyag koncentrációja (x) a t idő és az r helykoordináta függvénye (r lemezalakú részecskénél a szimmetria síktól, hengernél a szimmetria tengelytől és gömb esetén a középponttól mért távolság).

$$D_{eff} \left[\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{C-1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right] = \frac{\partial x}{\partial t} \quad (8.7-1)$$

ahol C a szimmetria tényező.

Megjegyezzük, hogy a fenti egyenlet szigorúan véve csak híg oldatokra érvényes (a diffúziós tényező koncentráció függő!), ezért a gyakorlatban a diffúziós együtthatónak az adott koncentráció tartományra vonatkozó átlag értékével számolunk.

A szilárd részecske felületének (F_p) és térfogatának (V_p) aránya:

$$\frac{F_p}{V_p} = \frac{C}{R} \quad (8.7-2)$$

ahol R a lemez félvastagsága, a henger illetve a gömb sugara, a p index a részecskére (*particle*) utal, C értéke: planparallel lemez ($C = 1$), henger ($C = 2$), gömb ($C = 3$).

Peremfeltételek:

1. A szilárd anyagnak az extraháló lével érintkező külső felületén a sejté és az extrahálólé koncentrációja y megegyezik, mivel a külső komponens-transzport sokkal gyorsabb, mint az akadályozott diffúzió a szilárd vázanyagban.

$$x(r = R, t) = y(t) \quad (8.7-3)$$

2. A diffundáló anyag koncentráció eloszlása a sejtében az r helykoordináta függvényében lemez esetén a felezősíkra, hengernél a tengelyre és gömbnél a középpontra nézve szimmetrikus és $r = 0$ -nál maximuma van.

$$\left[\frac{dx}{dr} \right]_{r=0} = 0 \quad (8.7-4)$$

8.7.1.2. A kinyerendő értékes anyag mérlegegyenlete szakaszos extrakcióra

$$Ax_0 + By_0 = A\bar{x} + By \quad (8.7-5)$$

ahol x_0 és y_0 a sejtlé illetve az extrahálólé kezdeti koncentrációja, \bar{x} a sejtlé átlag koncentrációja a szilárd anyagban

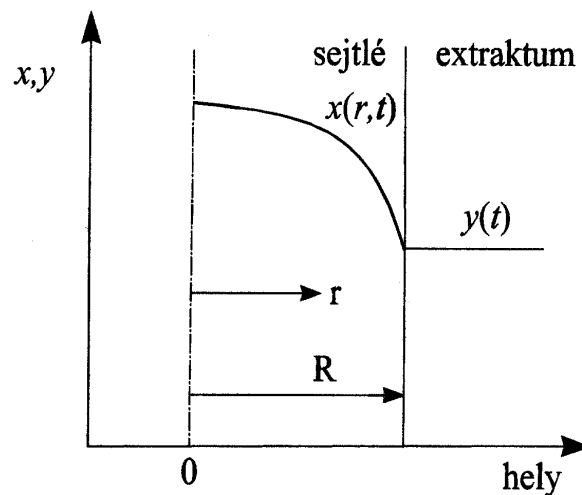
Végtelen idő múlva kiegyenlítődik a koncentráció a sejtlé és az extrahálólé között

$$y_\infty = \bar{x}_\infty = \frac{x_0 + fy_0}{1 + f} \quad (8.7-6)$$

A szilárd anyagból időegység alatt kidiffundáló anyag mennyisége a szilárd anyag és az extrahálólé érintkezési felületénél a szilárd anyagban kialakuló koncentráció gradienssel arányos (8.7-1. ábra).

$$B \frac{dy}{dt} = -D_{eff} F \rho_A \left[\frac{dx}{dr} \right]_{r=R} \quad (8.7-7)$$

ahol ρ_A a sejtlé sűrűsége.



8.7-1. ábra

A diffundáló komponens koncentráció-eloszlása egy adott időpillanatban a sejt- és az extrahálólében a hely függvényében

A diffúzió szempontjából hasznos felület

$$F = \varepsilon F_p = \varepsilon \frac{C}{R} V_p \quad (8.7-8)$$

ahol ε a sejtlé térfogat hányada a szilárd részecskében:

$$\varepsilon = \frac{A}{\rho_A V_p} \quad (8.7-9)$$

Behelyettesítve ezt a kifejezést a fenti egyenletbe

$$F = \frac{AC}{\rho_A R} \quad (8.7-10)$$

A (8.7-3), (8.7-7) és (8.7-10) egyenletek alapján írhatjuk

$$-\frac{fR}{CD_{eff}} \left[\frac{\partial x}{\partial t} \right]_{r=R} = \left[\frac{\partial x}{\partial r} \right]_{r=R} \quad (8.7-11)$$

A (8.7-11) parciális differenciál egyenlet megoldása [2]:

$$\frac{\bar{x}(t) - x_\infty}{x_0 - x_\infty} = \frac{y_\infty - y(t)}{y_\infty - y_0} = P(t) \quad (8.7-12)$$

$$P(t) = 2f(1+f)C \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp(-\xi_j^2 \cdot Fi)}{(f\xi_j)^2 + (1+f)C^2} \quad (8.7-13)$$

ahol $Fi = D_{eff} t / R^2 = t / t_D^*$ dimenziómentes FICK-szám,

$t_D^* = R^2 / D_{eff}$ diffúzió időállandója,

ξ_j az alábbi egyenletek j -edik pozitív gyöke

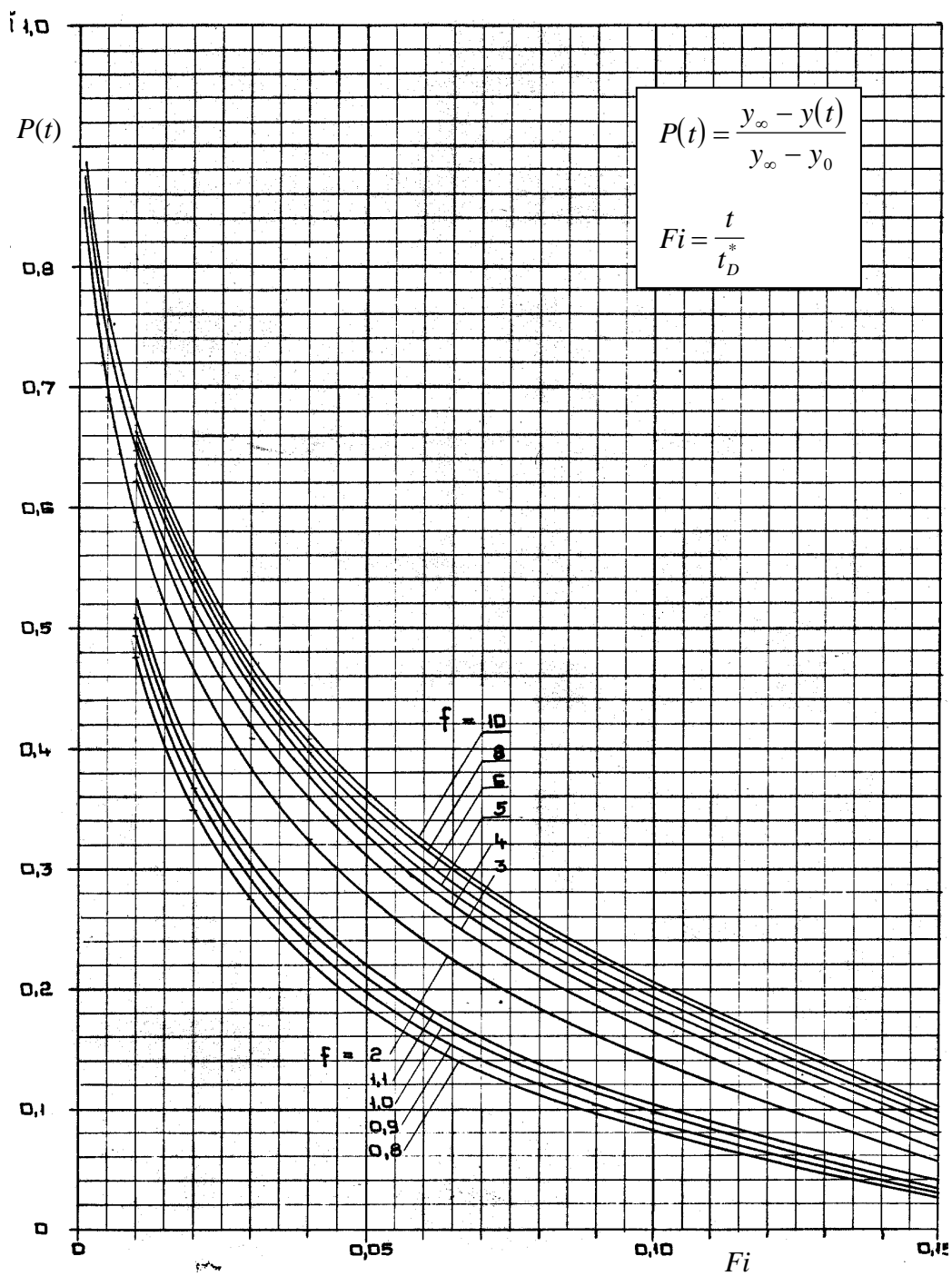
planparallel lemez: $tg \xi_j = -f \xi_j$

henger: $\frac{J_1(\xi_j)}{J_0(\xi_j)} = -\frac{f \xi_j}{2}$

J_0 és J_1 nullad- ill. elsőrendű elsőfajú Bessel-függvény [3].

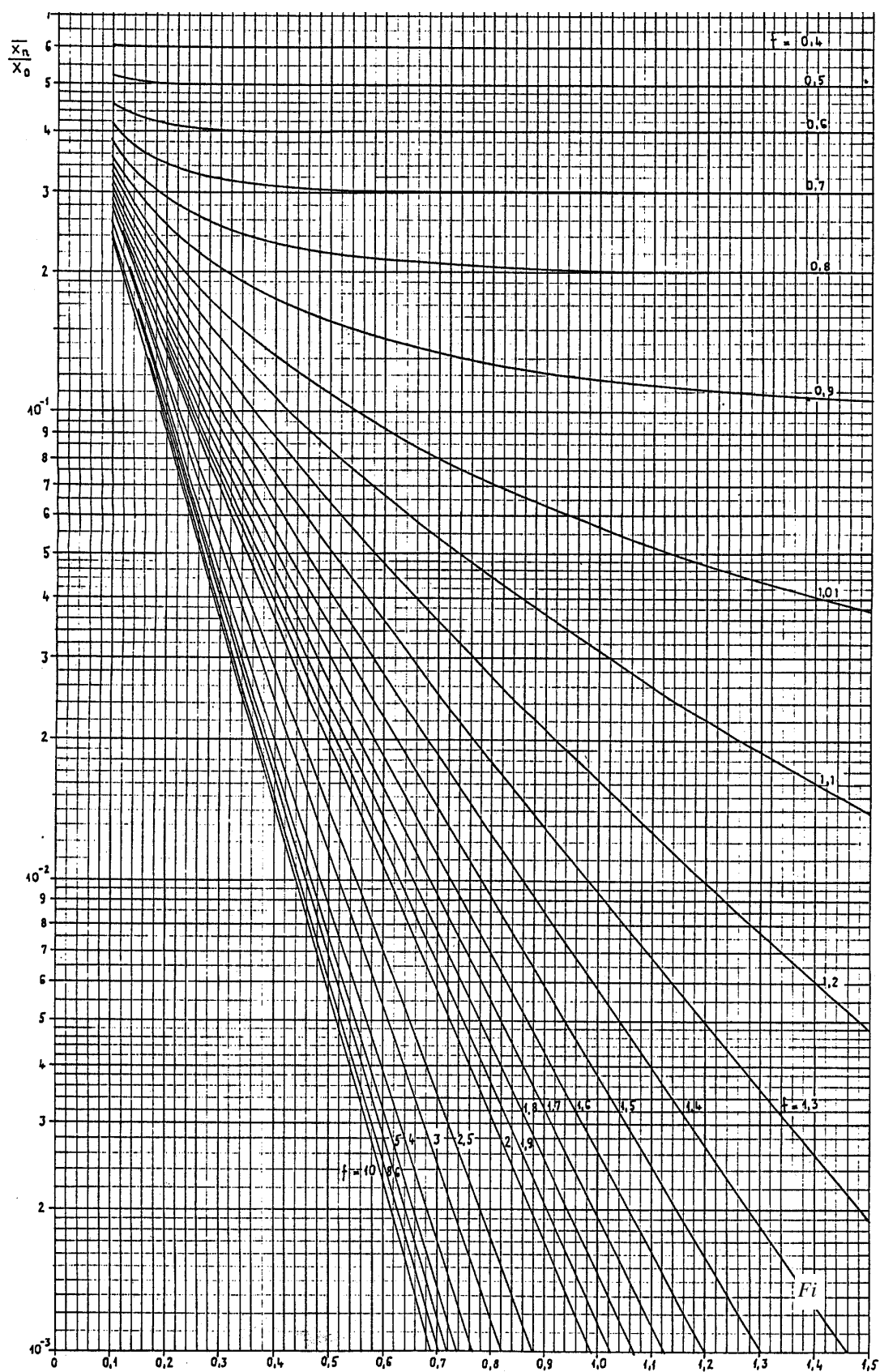
gömb: $tg \xi_j = \frac{3 \xi_j}{3 + f \xi_j^2}$

A 8.7-2. ábrán $\frac{y_\infty - y(t)}{y_\infty - y_0}$ változása látható gömb-alakú részecske esetén különböző folyadékarányok mellett a FICK-szám függvényében.



8.7-2. ábra
Gömb-alakú részecskék szakaszos extrakciója

Ha valamilyen anyagra szakaszos rendszerben meghatározzuk t_D^* értékét, akkor segítségével ellenáramú extrakció is számítható. A számításnál feltételezzük, hogy mindkét fázis dugattúszerűen halad végig a készüléken és a hosszirányú keveredés elhanyagolható. A folyamatos ellenáramú extrakcióra vonatkozó adatok a 8.7-3. ábrán láthatók.



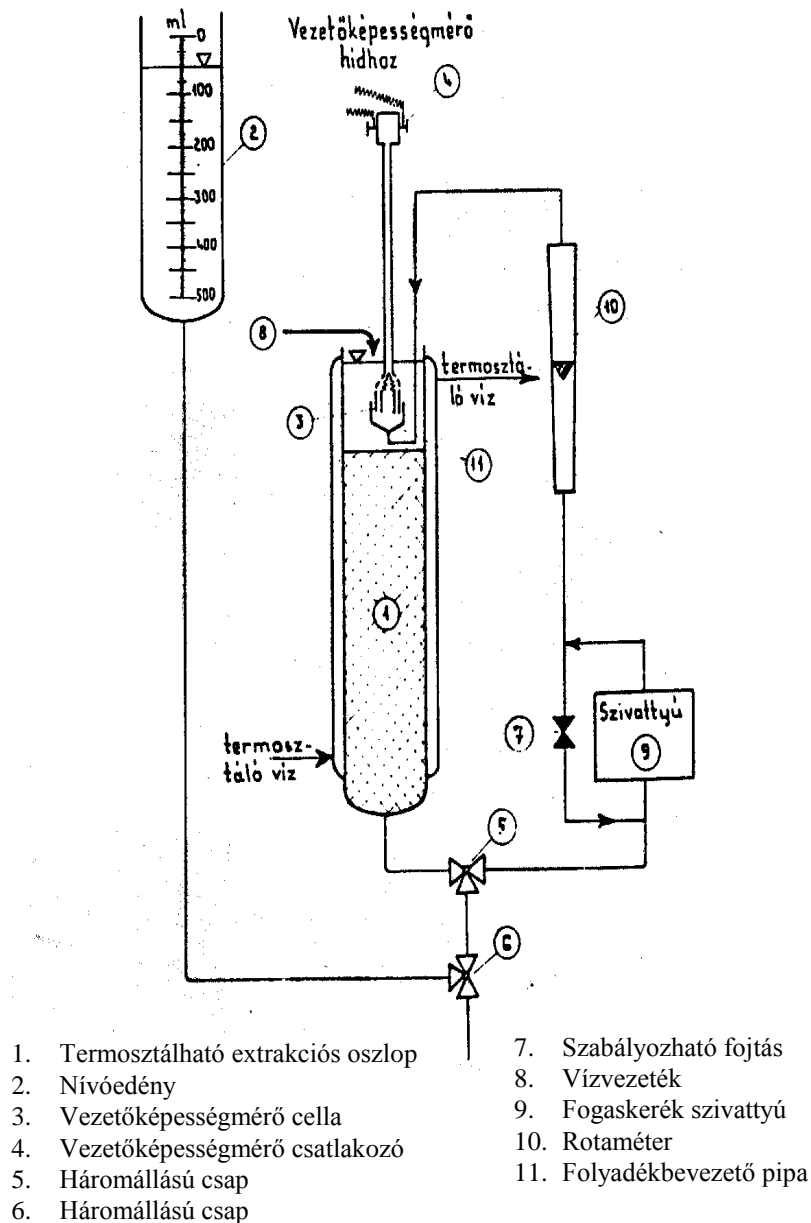
8.7-3. ábra. Gömb-alakú részecskék ellenáramú extrakciója

8.7.2. A mérési gyakorlat célja

A feladat a diffúzió időállandójának ($t_D^* = R^2/D_{eff}$) meghatározása laboratóriumi szakaszos extrakciós kísérletekből. A mért t_D^* értékéből számítható a geometriai méret (R) ismeretében az effektív diffúziós állandó (D_{eff}).

8.7.3. A készülék leírása

A laboratóriumi szilárd-folyadék extraháló berendezés a 8.7-4. ábrán látható.



8.7-4. ábra.

Laboratóriumi szilárd-folyadék extraháló berendezés folyamatábrája

A készülék termosztálható extrakciós oszlopában (1) a diffundáló anyag oldalával átitatott egyenlő nagyságú porózus Al_2O_3 tabletták vannak. A tabletták átmérője 8 mm ($R = 4$ mm) és közelítőleg gömböknek tekinthetők. Az extraktorcső átmérője 40 mm, magassága 500 mm és a benne levő töltet magassága 400 mm. A tökéletes keveredés (8. egyszerűsítő feltétel) teljesítése érdekében az extraháló folyadékot állandó sebességgel cirkuláltatjuk a (9) fogaskerék-szivattyú segítségével a rendszerben. A cirkuláció sebességét a (10) rotaméterrel ellenőrizzük és a (7) kerülő vezeték fojtásával szabályozzuk. A rotamétert vízzel kalibrálták, skálája (dm^3/h) beosztású. Az extrahálólé koncentrációját a (3) vezetőképességmérő cellával és a (4) műszerrel mérjük. Az (5) és (6) háromállású csapok a készülék alulról való gyors, buborékmentes feltöltését és leürítését szolgálják.

8.7.4. Útmutatás a mérési gyakorlathoz

A mérés megkezdése előtt kapcsoljuk be a termosztátot és nyissuk meg a hűtővizének csapját. Az oszlop hőmérsékletének állandóságára az egész mérés alatt ügyelni kell.

Az extraktorcsőben lévő tablettákra az előző mérőcsoport só-oldatot töltött. A tabletták száraz és só-oldattal átitatott tömege a mérés melletti hirdetőtáblán található. A só-oldatot engedjük le az extraktorcsőből és tegyük félre belőle mintát tiszta edényben. 10 ml mintát 100 ml-es mérőlombikban hígítsuk tízszeresére és határozzuk meg a só tartalmát, a mérés után, vezetőképesség méréssel. A tabletták külső felületére tapadt só-oldatot a mérés megkezdése előtt le kell mosni, ezért az extraktorcsőbe fent – nyitott csapok mellett – öntsünk be kb. 100 ml desztillált vizet. Az öblítő vizet a leeresztő csapon keresztül közvetlenül a csatornába engedjük.

Ezután kössük be a vezetőképesség mérő cellát. Töltsük fel desztillált vízzel a nívóedényt, ügyelve az összekötő vezeték légtelenítésére. Forgassuk meg kézzel óvatosan az ékszíjtárcsát, így ellenőrizzük, hogy a fogaskerék szivattyú nem szorul-e.

A mérés megkezdése előtt ellenőrizzük a háromfuratú csapok állását! A csapok helyes beállításához az útmutató a mérőberendezés mellett van kifüggesztve. Rossz indítás esetén, a mérést aznap már nem lehet elvégezni.

A fentiekben leírt módon előkészített készüléket a nívóedényből desztillált vízzel feltöltjük, úgy, hogy a folyadék a termosztált csőszakaszt teljesen megtöltse. Ezután a fogaskerékszivattyút és a stoppert egyidejűleg indítva azonnal megkezdjük a mérést. A rotaméteren beállítandó értéket a mérésvezető adja meg. Az indulástól meghatározott időközönként (0 és 20 perc között 2 percenként, 20 és 50 perc között 5 percenként, 50 perc után 10 percenként) leolvassuk a vezetőképességmérő műszeren a mért értékeket.

A mérést addig folytatjuk, amíg a vezetőképesség közel állandó lesz (80...90 min). Ezután leállítjuk a szivattyút és leengedjük a folyadékot a készülékből. A készüléket, a szivattyút is járattva, desztillált vízzel átmoszuk. Ezután az előkészített 30...40 g NaCl / dm^3 koncentrációjú sóoldattal feltöltjük az extrakciós oszlo-

pot. Ügyeljünk arra, hogy a fogaskerék szivattyúba sólé ne kerüljön. Az extraktor-csővet sólével feltöltve állni hagyjuk, hogy a következő napi méréshez a só a tablettákba bediffundálhasson.

8.7.5. Mérési adatok értékelése

Az extrahálólé koncentrációjának értékét (y) és vezetőképességét a vezetőképességmérő műszer mutatja. A sóoldat sűrűsége 1 g/cm^3 -nek vehető. Az y_∞ -nek az utolsó mért y koncentrációt fogadjuk el. Ellenőrzésképpen hasonlítsuk össze a (8.7-6) anyagmérleg alapján számított értékkel.

Ábrázoljuk y -t és a diffúzió időállandóját (t_D^*) az idő függvényében. Számítsuk ki t_D^* értékéből az effektív diffúziós állandót és hasonlítsuk össze a NaCl tiszta vízben mért diffúziós állandójával: $20 \text{ }^\circ\text{C}$ -on $D = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. (A tabletták sugara $R = 4 \text{ mm}$).

A jegyzőkönyvben a következő adatokat jegyezzük fel:

A tabletták száraz tömege:	g
A sólével átitatott tabletták tömege:	g
Sejtlé mennyisége (A):	g
Extrahálólé mennyisége (B):	g
Folyadékarány (f):	
Rotaméter állás: skálarész,	dm^3/h
Hőmérséklet:	$^\circ\text{C}$
Kezdeti sejtlé koncentráció (x_0):.....	g/kg
Mért y_∞ :.....	g/kg
A (6) anyagmérleg alapján számított y_∞ :...	g/kg
D_{eff}/D :	

Készítsük el a következő táblázatot a mérési és a számított adatok számára!

Idő (min)	Vezető- kéesség (mS)	y $\left(\frac{\text{g}}{\text{kg}}\right)$	$\frac{y_\infty - y}{y_\infty}$	Fi	t_D^* (min)

8.7.6. Tervezési feladat

Számítsuk ki a 3. diagram segítségével, hogy mekkora tartózkodási (extrakciós) idő szükséges az ellenáramú extraktorban, ha a gyakorlatvezető által megadott relatív veszteséget és extraktum koncentrációt akarunk elérni.

Az oldott anyag mérleg egyenlete a folyamatos ellenáramú extraktorra állandósult állapotban, ha tiszta oldószert táplálunk be ($y_0 = 0$):

$$x_0 = x_{ki} + f y_{ki} \quad (8.7-14)$$

ahol y_{ki} és x_{ki} az extraktort elhagyó extraktum illetve raffinátum koncentrációja.

Az eredményeket foglaljuk össze a következő táblázatban!

Megadott

relatív veszteség (x_{ki}/x_0):

Folyadékarány (f):

extraktum koncentráció (y_{ki}):

FICK - szám (t_{extr}/t_D^*):

Extrakciós idő (t_{extr}):

Hivatkozások:

- [1] Fourier, J. B. J.: Théorie analytique de la chaleur, 1808.
- [2] Akszelrud, G. A.: Zsurnal Fiziceszkoj Himii, 33, 2316 (1959)
- [3] Bronstejn, I. N., Szemengyajev, K.A.: Matematikai zsebkönyv, 3. kiadás, 596. old., Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1974.

Ajánlott irodalom

- Simándi Béla szerk.: Vegyipari műveletek II. Anyagátadó műveletek és kémiai reaktorok, Typotex, 2012.
- Akszelrud, G.A.: Tömegátadás szilárd-folyadék rendszerben, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1974.
- Fonyó Zs., Fábry Gy.: Vegyipari művelettani alapismeretek, 842. old., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998.
- Treybal, R.E.: Diffúziós vegyipari műveletek, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1961.

Készítette: Sawinsky János
Hunek József

Ellenőrizte: Simándi Béla