

## 10. Ekstrakcija

### 10.1 Uvod

Ekstrakcija je operacija, s katero odstranjujemo iz trdnih ali tekočih zmesi topne komponente s topilom. Ekstrakcija sestoji iz dveh zaporednih postopkov, in sicer v prvem spravimo zmes v intenziven stik s topilom, v drugem pa obe fazi ločimo. Z aparati lahko izvedemo oboje ločeno ali pa skupaj.

Ekstrakcijo delimo na dva dela:

- ekstrakcija tekočih zmesi
- ekstrakcija trdnih snovi.

### 10.2 Ekstrakcija tekočih zmesi

Z ekstrakcijo ločujemo tekoče zmesi takrat, kadar je rektifikacija težavna ali neučinkovita, na primer zmesi s skoraj enako hlapnostjo komponent ali zmesi, ki so občutljive na temperaturo. Ekstrakcija temelji na razlikah v topnosti, ne pa v razlikah hlapnosti, kot je to pri destilacijskih metodah.

Iz tekoče faze (rafinatna faza) ekstrahiramo komponento v ekstraktno fazo. Sledi obdelava ekstraktne faze z namenom pridobiti čisto komponento A in regeneracijo ekstraktne faze. Z ozirom na način regeneracije ločimo fizikalne in kemijske tipe ekstrakcij. Pri fizikalnem tipu regeneracija ekstraktne faze poteka z destilacijo, pri kemijskem pa z reekstrakcijo.

Primeri:

- Belinka (peroksid: z vodo ekstrahirajo (topilo antrakinon))
- Lek (čiščenje farmacevtskih učinkovin z etilacetatom EtOAc, metil cikloheksanom MCH)

Sistemi, ki jih obravnavamo, bodo imeli naslednje oznake:

C	...	matična komponenta rafinatne faze
S	...	matična komponenta ekstraktne faze
A	...	komponenta, ki prehaja med fazama
L	...	rafinatna faza
V	...	ekstraktna faza

$\rho_L > \rho_V$  L faza je vedno rafinatna faza, tudi če je specifično lažja!

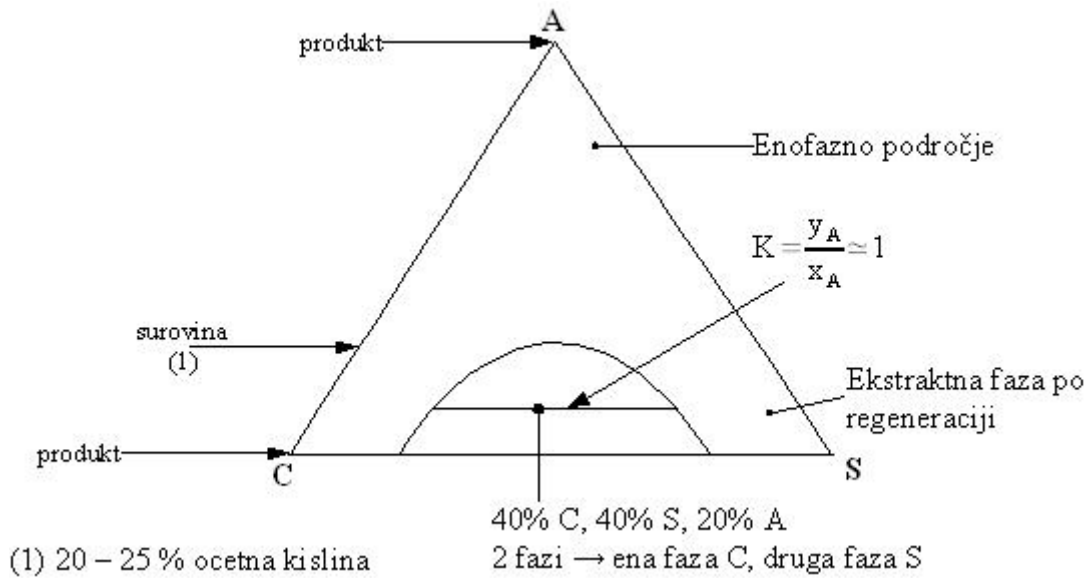
Lužnica  $\rho_L > 1$  rafinat; ekstrakcija kerozen  $\rho \sim 0,8$ .

Izjema: Belinka: L faza organska faza: delovna raztopina z vodikovim peroksidom, ki jo ekstrahiramo z ekstraktno fazo – voda, ki je gostejša.

#### 10.2.1 Fizikalna ekstrakcija

Značilnost fizikalne ekstrakcije je, da so Nernstovi porazdelitveni koeficienti blizu 1 ( $K = \frac{y_A}{x_A} \approx 1$ ).

Za predstavitev ternarnih sistemov uporabimo ternarni diagram (C, S, A). Primer: C = voda, S = MEK (metil etil keton), MIK (metil izobutil keton), A = očetna kislina. Tak ternarni diagram predstavlja slika 10.1.



Slika 10.1. Ternarni diagram.

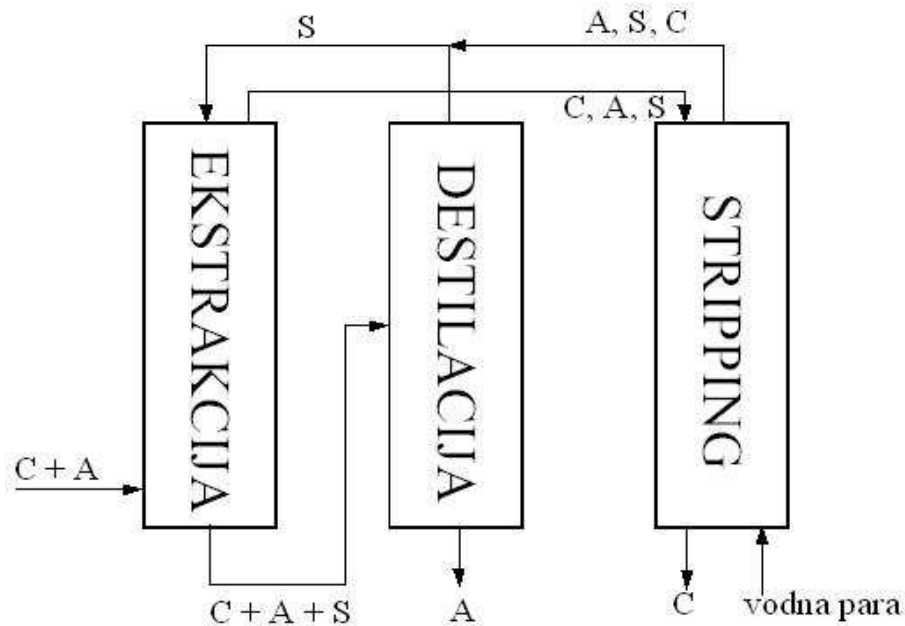
Črta, ki povezuje ravnotežne koncentracije ( $x_A$  in  $y_A$ ), se imenuje konoda ali vezna črta ("tie line").

Fazi, ki nastopata sta:

- rafinatna:  $x_A, x_S, (C, L)$
- ekstraktna:  $y_A, y_S (S, V)$

Debelina tekočinskih filmov je med 10 in 100  $\mu\text{m}$ .

Tehnologija: Procesna shema je predstavljena na sliki 10.2.



Slika 10.2. Procesna shema.

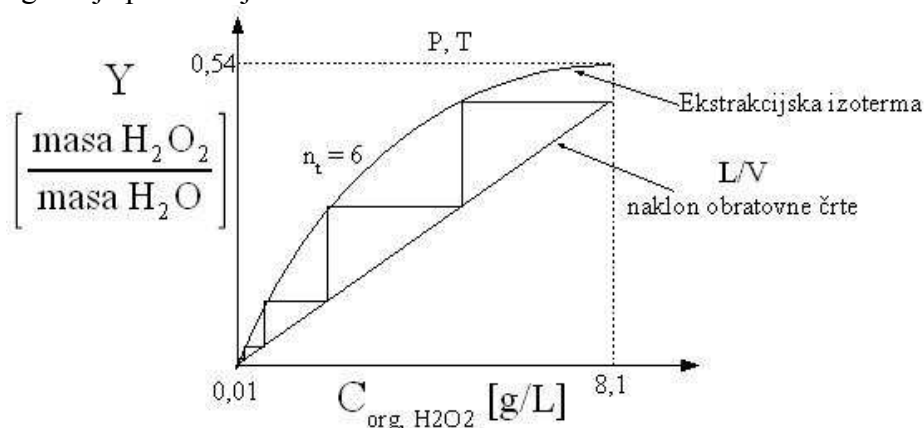


## **MANJKA PREDAVANJE 12.1.2005!**

Prazna stran!



Ravnotežni diagram je predstavljen na sliki 10.5.



Slika 10.5. Ravnotežni diagram.

Gibbsovo fazno pravilo: število neodvisnih spremenljivk ( $s$ ) 3, število vseh komponent je 4 ( $P$ ,  $T$ ,  $x$  ( $c_{\text{org}}$ ),  $y$  ( $Y$ )). Spremenljivka  $Y$  je definirana kot:

$$Y = \frac{y}{1-y} = \frac{\text{masa H}_2\text{O}_2}{\text{masa H}_2\text{O}} \quad (10.1)$$

V enačbi 10.1 imamo imenovalc konstanten, saj na vrhu štarta čista voda, kjer je tok vode konstanten po celotni koloni. Medtem ko pa se delež organske komponente spreminja vzdolž kolone.

$$y = 35 \Rightarrow Y = 0,54$$

Parameter sistema je koncentracija antrakinona, kjer pomeni nižja koncentracija nižji naklon ravnotežne krivulje.

V literaturi pa dobimo podatek učinkovitost  $E$  med 0,2 in 0,25.

### Prenos snovi

Upor v organski fazi je večji kot upor v vodni fazi.

Snovni fluks je podan z naslednjo enačbo:

$$w = \frac{1}{\frac{1}{K \cdot k_{c,1}} + \frac{1}{k_{c,2}}} \cdot (c_2^* - c_2) \quad (10.2)$$

kjer je  $k_{c,2}$  koeficient v vodni fazi,  $k_{c,1}$  pa koeficient v organski fazi. Če sta koeficienta enaka, odloča o uporu konstanta  $K \ll 1$

### Masna bilanca

Masno bilanco zapišemo:

$$L(C_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{in}} - C_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{out}}) = V' \cdot Y_{\text{voda, izst}} \quad (10.3)$$

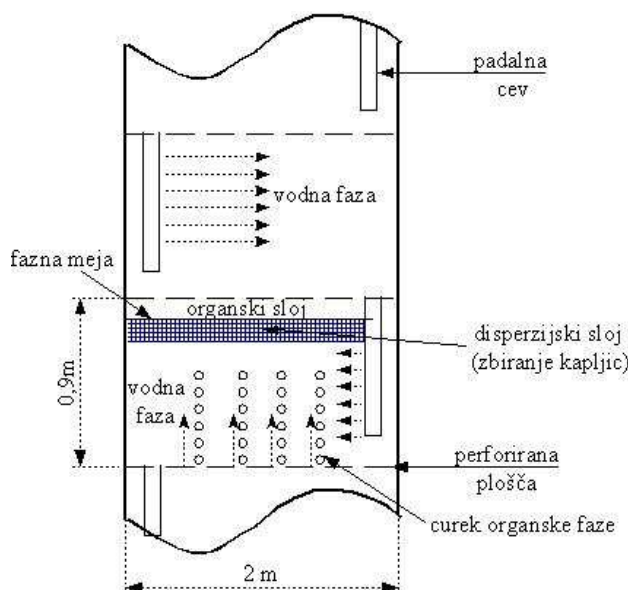
Za konkreten primer izračunamo tok vode in tok produkta:

$$V' = 2100 \text{ kg/h} \quad (140(8,1 - 0,01) = V' \cdot 0,54)$$

$$V = V' \cdot (1 + Y_{\text{izst}}) = 3230 \text{ kg/h}$$

### Hidravlika kolone

Hidravlika kolone je predstavljena na sliki 10.6. Voda se pretaka počasi z laminarnim tokom.



Slika 10.6. Hidravlika kolone.

### Energetska bilanca

Pri ekstrakciji se potencialna energija organske faze spremeni v kinetično energijo, to je energijo curka. To predstavimo v naslednji enačbi:

$$mg h_{\text{org}} = \frac{m v^2}{2} \quad (10.4)$$

Iz enačbe 10.4 izpeljemo hitrost curka ("jet-a"):

$$v_{\text{jet}} = \alpha \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta \rho \cdot g \cdot h_{\text{org}}}{\rho_{\text{org}}}} \quad (10.5)$$

kjer je  $\alpha$  koncentracijski koeficient (v našem primeru 0,6).

Sprememba gostote ni enaka po celotni koloni, ampak se spreminja, in sicer vrh kolone  $\Delta \rho = \rho_v - \rho_{\text{org}} = 50 \text{ kg/m}^3$  ter dno kolone:  $\Delta \rho = \rho_v - \rho_{\text{org}} = 200 \text{ kg/m}^3$ . Toda naša želja je imeti spremembo gostote konstantno po celotni koloni. Tako lahko fizikalno-kemijske lastnosti spreminjamo z variranjem števila luknjic na posameznih prekatih (dno #7000, vrh #14000)

Pretok organske faze pa dobimo, če hitrost curka pomnožimo s presekom lukenj:

$$\Phi_{\text{org}} = v_{\text{jet}} \cdot S_{\text{lukenj}} \quad (10.6)$$

Debelina organske faze je sorazmerna kvadratu pretoka organske faze, medtem ko pa je debelina disperzijskega sloja sorazmerna kubu pretoka organske faze (= L, tok rafinatne faze):  $h_{\text{org}} \propto \Phi_{\text{org}}^2$  in  $\Delta H \propto \Phi_{\text{org}}^3$ .

Za izračun debeline disperzijskega sloja lahko uporabimo naslednjo zvezo:

$$\frac{\Phi_{\text{disp. faze}}}{A} = c \cdot h \left( \frac{\Delta H_d}{t_{\text{loc}}} \right)^{1/3} \quad (10.7)$$



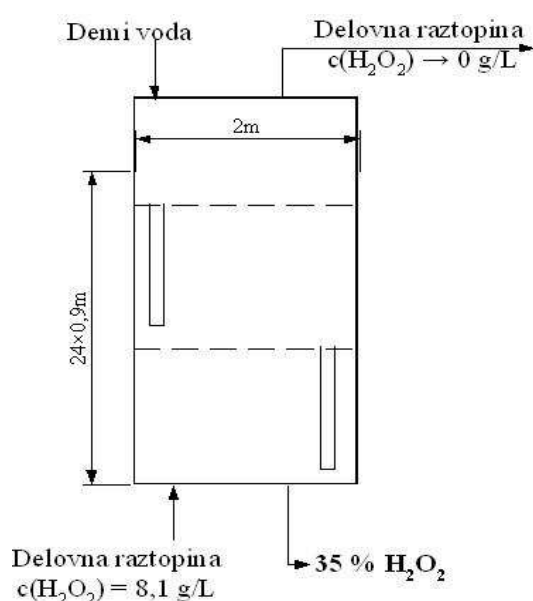
kjer nam  $c$  predstavlja koeficient, ki določa sistem, in sicer industrijski sistemi imajo vrednost  $0,025 \text{ (m/s)}^{2/3}$ , čisti sistemi, kakršen je Belinkin, pa  $0,15 \text{ (m/s)}^{2/3}$ . Parameter  $h$  pa pomeni zadržek ali hold-up disperzne faze v disperznem sloju in je v našem primeru  $0,5$ .

Čas ločevanja ali zadrževalni čas pa izračunamo po zvezi 10.8 in se giblje v mejah med 40 in 140 sekundami:

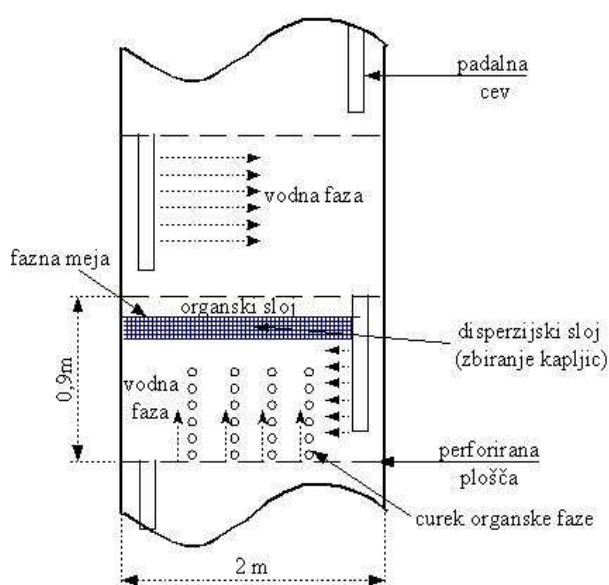
$$t_{\text{zad}} = \frac{31 \cdot 10^3 \cdot \eta \cdot \gamma_i^{0,24}}{(\Delta \rho g)^{1,24} \cdot d_s^{1,48}} \quad (10.8)$$

V enačbi 10.8 predstavlja  $d_s$  Sauterjev premer in se giblje med  $0,5 < d_s < 0,1 \text{ m}$ .

Sedaj pa bi radi izračunali višino disperzijskega na dnu in vrhu kolone ter višino organskega sloja pravtako na dnu in vrhu kolone.



Slika 10.7. Kolona z oznakami.



Slika 10.8. Detajl prekata.

Za izračun višine organskega sloja bomo uporabili enačbi 10.5 in 10.6, za določitev disperzne faze pa enačbi 10.7 in 10.8.

### Računski primer:

Podatki:

premer luknjic  $d_{luk} = 3 \text{ mm} = 0,003 \text{ m}$

spodaj 7.000 luknjic / ploščo

zgoraj 14.000 luknjic / ploščo

št. plošč  $N = 24$

$\Delta\rho_{dno} = 1150(35\% \text{ H}_2\text{O}_2) - 950 \text{ kg/m}^3$

$\Delta\rho_{vrh} = 1000(\text{voda}) - 950 \text{ kg/m}^3$

$\rho_{org} = 950 \text{ kg/m}^3$

$c = 0,15 \text{ (m/s)}^{2/3}$

$h = 0,5$

$\alpha = 0,67$

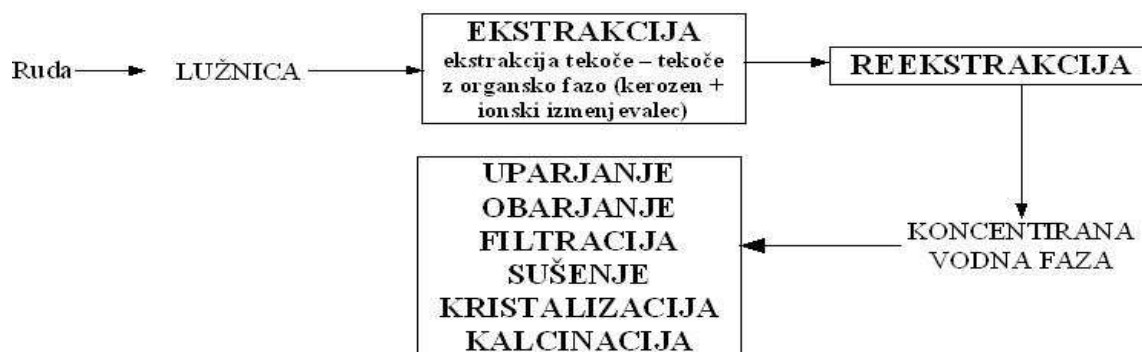
$t_{loč} = 30 \text{ s}$

	$V_{jet} \text{ [m/s]}$	$h_o \text{ [m]}$	$\Delta H \text{ [cm]}$	
$\Phi_{org} = 120 \text{ m}^3/\text{h}$	0,67	0,25	8,5	dno
	0,34	0,25	8,5	vrh
$\Phi_{org} = 140 \text{ m}^3/\text{h}$	0,79	0,34	13	dno
	0,39	0,34	13	vrh

### 10.2.2 Načrtovanje baterije mešalnikov in ločevalnikov

50 m<sup>3</sup>/h lužnice (L) kovinskih ionov ekstrahiramo v protitočni bateriji mešalnikov in ločevalnikov s 5% raztopino R<sub>3</sub>N v kerozenu (glej reakcijo za uran). Laboratorijski poskus v mešalniku premera 15 cm, STC, pri volumskem vnosu moči 0,5 W/L je pokazal, da je čas 30 s dovolj dolg za vzpostavitev ravnotežja. Poskus ločitve faz je pokazal, da se disperzija (organska faza zvezna, vodna disperzna, fazno razmerje 1:1) loči v 45 s. Kolikšno naj bo število mešalnikov in ločevalnikov, njihove dimenzije, moč motorjev ter ostali obratovalni pogoji? Zaradi prisotnosti nečistoč v lužnici je disperzija z zvezno vodno fazo izredno slabo ločljiva zato je potrebno v mešalniku zagotoviti zvezno organsko fazo (recikel organske faze iz ločevalnika v mešalnik iste stopnje).

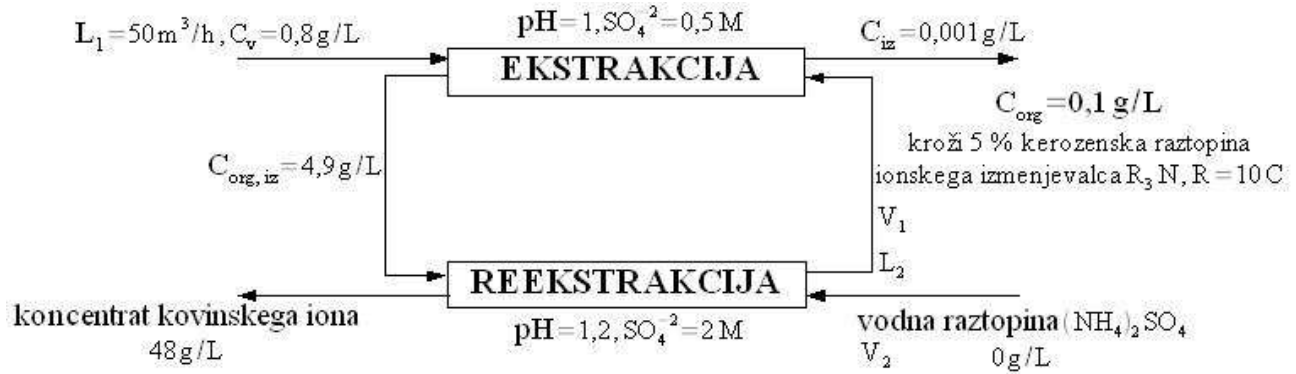
Shematski prikaz postopka je na sliki 10.9.



Slika 10.9. Shematski prikaz postopka.

Potrebne informacije, ki ji potrebujemo za izračun, so podatki o ravnotežju, masnih bilancah, zadrževalnih časih...

Shema baterije z ustreznimi količinami je na sliki 10.10.



Slika 10.10. Shema baterije.

**Masne bilance ekstrakcije**

Iz enačbe naklona za obratovno črto ekstrakcije lahko določimo V:

$$\frac{L}{V} = \frac{4,9 - 0,1}{0,8 - 0,001} = 6 \Rightarrow V = 8,33 \text{ m}^3/\text{h}$$

Za reekstrakcijo pa velja:

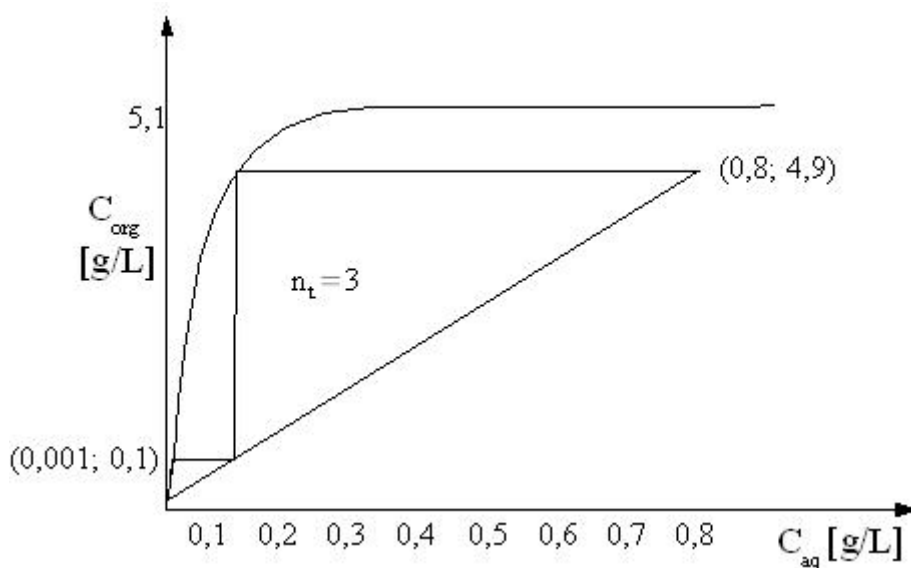
$$\frac{L}{V} = \frac{48 - 0}{4,9 - 0,1} = 10 \Rightarrow V = 833 \text{ L/h} = 0,833 \text{ m}^3/\text{h}$$

**Ravnotežje**

Podatki:

- $c_{aq}$  0,1 – 0 g/L
- $c_{org}$  48 – 5,1 g/L

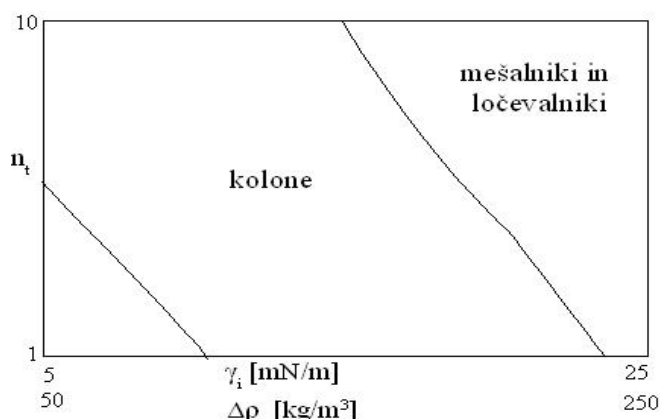
Porazdelitvena krivulja: T = 20°C, R<sub>3</sub>N = 5%, pH = 1, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 0,5 M



Slika 10.11. Porazdelitvena krivulja.

**Izbor aparata**

Za izbor aparata si lahko pomagamo z naslednjim diagramom.



Slika 10.12. Diagram števila stopenj v odvisnosti od medfazne napetosti  $\gamma_i$  oz. razlike gostot.

Učinkovitost take baterije je približno 1.

**Upor pri snovnem prenosu**

Značilnosti:

- filma sta med 10 in 100  $\mu\text{m}$
- koeficient snovnega prenosa  $k_L = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ m/s}$
- ves upor bo v vodni fazi (Whitmannov teorija stoji za tem)  $R_{aq} \gg R_{org}$

**Shema naprave in izračuni dimenzij, moči...**

Iz ravnotežja je razvidno, da imamo 3 enote.

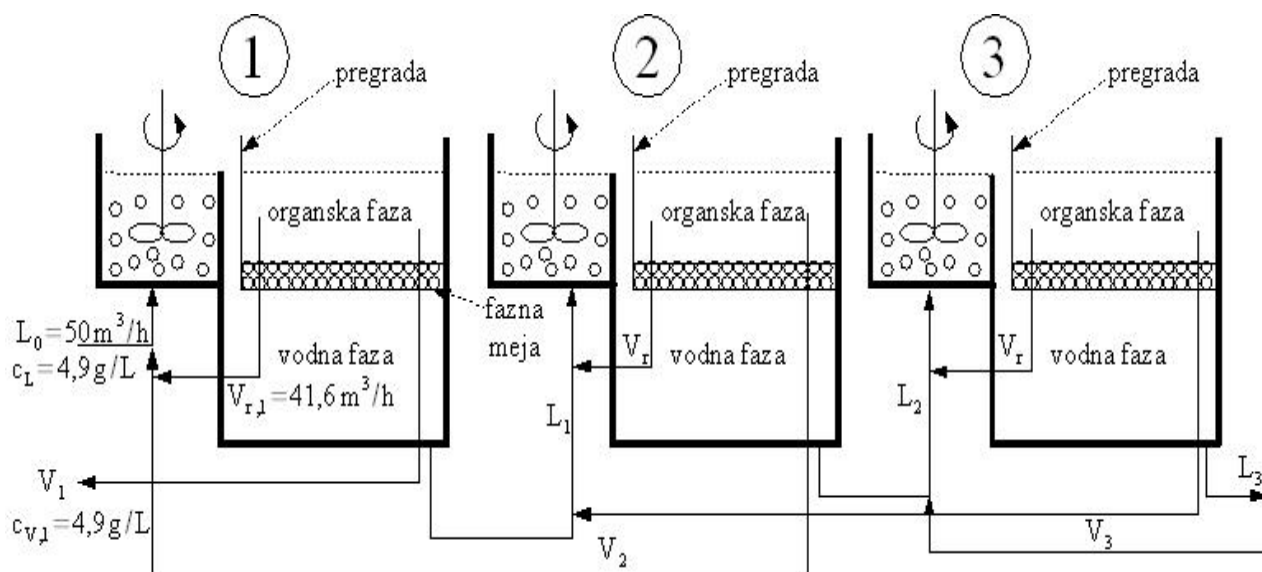
Podatki:

zunanje razmerje  $L/V = 6$

volumen recikla:  $V_R = 50 - 8,33 = 41,67 \text{ m}^3/\text{h}$

gostota rafinatne (L) faze  $\rho_L = 1050 \text{ m}^3/\text{h}$

gostota ekstraktne (V) faze  $\rho_V = 800 \text{ m}^3/\text{h}$



Slika 10.13. Shema naprave.

Totalni pretok:  $\Phi_{\text{tot}} = L + V + V_R$

Volumen mešalnika:

$$\tau = 30 \text{ s}; \Phi_{\text{TOT}} = 100 \text{ m}^3/\text{h} \Rightarrow V_m = \Phi_{\text{TOT}} \cdot \tau = 0,83 \text{ m}^3 \Rightarrow d = 1 \text{ m}$$

Ugotovitve v laboratoriju:  $P/V = 0,5 \text{ W/L} \Rightarrow P_{\text{ind}} = 0,5 \cdot 830 \text{ W} = 415 \text{ W}$

$$\text{Število obratov mešala: } N = \sqrt[3]{\frac{P}{P_0 \rho D^5}} = \sqrt[3]{\frac{415}{5 \cdot 925 \cdot 0,33^5}} = 2,8 \text{ s}^{-1},$$

$P_0$  odvisen od mešala (= 5)

$$\rho = 0,5 \rho_L + 0,5 \rho_V = 0,5 \cdot 1050 + 0,5 \cdot 800 = 925 \text{ kg/m}^3$$

Dimenzioniranje ločevalnika

Podatki:

$$h = 0,5; c = 0,025$$

$$L = 50 \text{ m}^3/\text{h}$$

$\Delta H = 1 \text{ m}$  (lahko dobimo iz eksperimenta, kjer rišemo graf  $\Delta H$  vs.  $t_{\text{loč}}$ )

$$t_{\text{loč}} = 45 \text{ s}$$

$$\frac{L}{A_{\text{loč}}} = c \cdot h \left( \frac{\Delta H_d}{t_{\text{loč}}} \right)^{1/3} \Rightarrow A_{\text{loč}} = \frac{L}{c \cdot h \left( \frac{\Delta H_d}{t_{\text{loč}}} \right)^{1/3}} = 8,9 \text{ m}^2 \Rightarrow D_{\text{loč}} = 2,2 \text{ m}$$

### 10.2.3. Ekstrakcija zmesi C + A (voda + očetna kislina) s topilom v primeru, ko je medsebojna topnost C/S znatna

Sistem sestavljajo:

- C inertna komponenta rafinatne faze L (voda)
- A komponenta, ki prehaja med fazama (očetna kislina)
- S inertna komponenta ekstraktne faze (MIK, MEK)

Ravnotežne podatke lahko pridobimo v tabelah ali diagramih. Za naš primer smo podatke dobili v Perry's CEH.

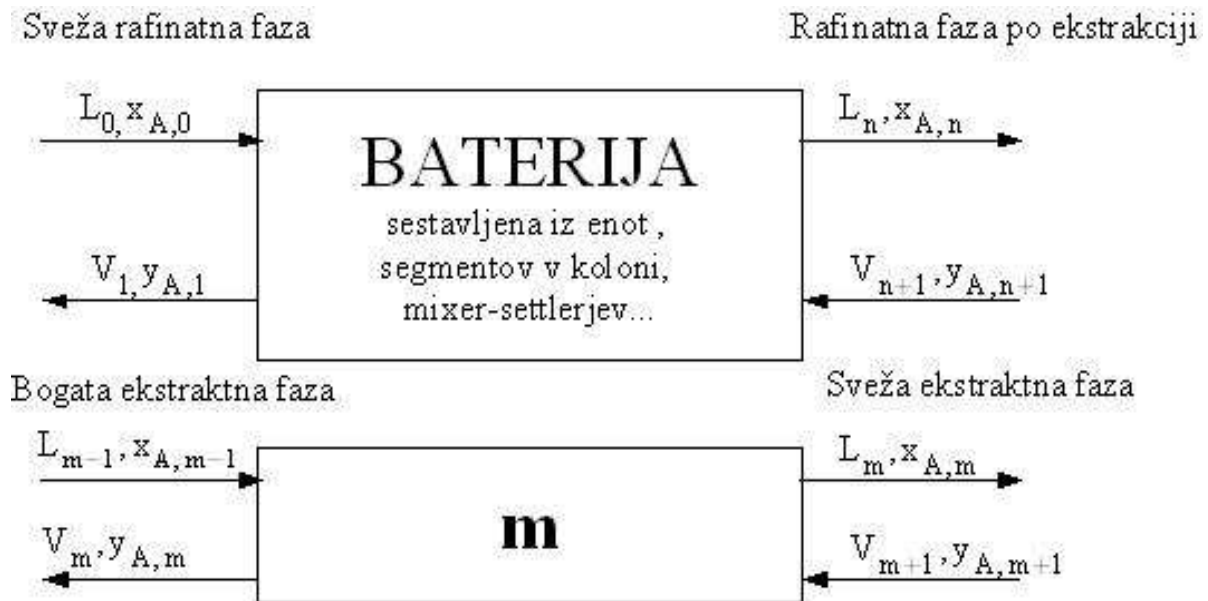
Ravnotežni diagram vzet iz Perry's CEH:

L		V	
$x_A$ [%]	$x_C$ [%]	$y_A$ [%]	$y_C$ [%]
0	98,45	0	2,21
2,85	95,45	1,87	2,8
11,7	85,8	8,9	5,4
20,5	75,7	17,3	9,2
26,2	67,8	24,6	14,5
32,8	55,2	30,8	22,4
34,6	42,9	33,6	31

Ravnotežne sestave v ternarnem diagramu povezuje črta, ki jo imenujemo konoda ali "tie-line".

**Masne bilance v ternarnih sistemih**

Shema baterije z oznakami je predstavljena na sliki 10.14.



Slika 10.14. Masne bilance baterije.

Masno bilanco zapišemo:

$$L_{m-1} \cdot x_{i,m-1} + V_{m+1} \cdot y_{i,m+1} = L_m \cdot x_m + V_m \cdot y_{i,m} \quad (10.9)$$

Če enačbo 10.9 predelamo naprej, dobimo koordinate diference točke, ki je definirana kot:

$$X_{i,D} = \frac{\text{razlika tokov komponent na levi strani MB}}{\text{razlika tokov}} \quad (10.10)$$

kar je enako

$$X_{i,D} = \frac{\text{razlika tokov komponent na desni strani MB}}{\text{razlika tokov}} \quad (10.11)$$

Če zapišemo enačbi 10.10 in 10.11 še s simboli:

$$X_{i,D} = \frac{L_{m-1} \cdot x_{i,m-1} - V_m \cdot y_{i,m}}{L_{m-1} - V_m} \quad (10.12)$$

$$X_{i,D} = \frac{L_m \cdot x_{i,m} - V_{m+1} \cdot y_{i,m+1}}{L_m - V_{m+1}} \quad (10.13)$$

Koordinate diference točke določimo grafično ali računsko. Koordinate diference in adicijske točke namreč potrebujemo za grafično določitev števila stopenj, potrebnih za ekstrakcijo.

Definiciji adicijske in diference točke:

- Adicijska točka leži med obema količinama, in sicer bližje tisti, ki je več. Potrebno je pomnožiti s snovno lastnostjo in jo deliti z maso.
- Diference točka je točka s sledečimi značilnostmi, in sicer leži na strani večje količine in predstavlja skupaj z manjšo količino večjo kot adicijsko točko.

Primer razlike v točkah:

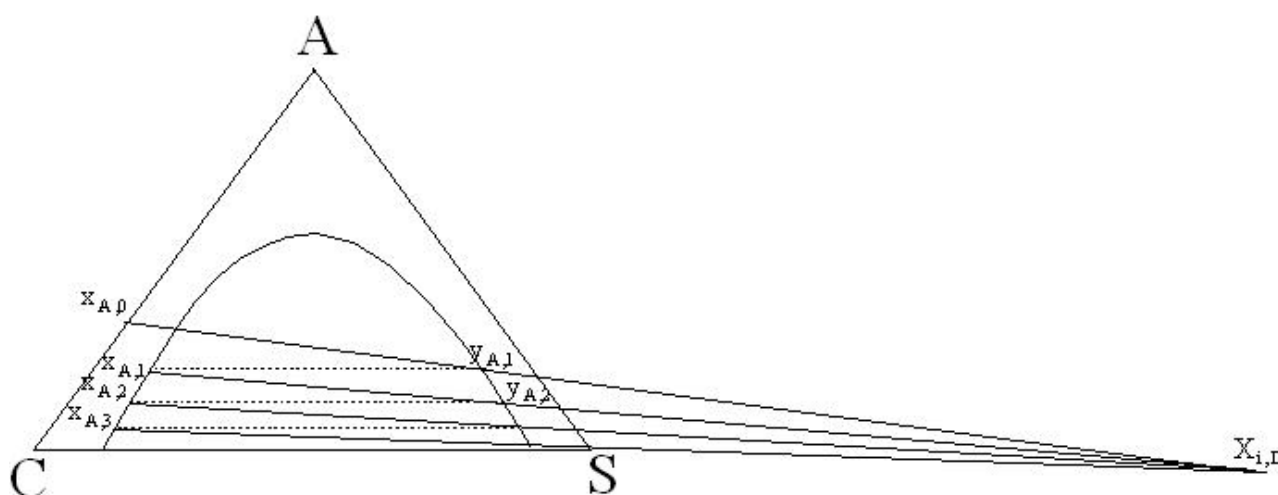
Imamo točki (1 kg vode, 10°C) in (2kg vode, 20°C). Pri tem je adicijska točka 3kg in 16.6°C, diference na 1kg in 30°C.

Za določitev koordinat po enačbi 10.13 potrebujemo naslednje podatke:

- enačba 10.13 v prilagojenih oblikah:  $X_{i,D} = \frac{L_0 \cdot x_{i,0} - V_1 \cdot y_{i,1}}{L_0 - V_1}$  in  $X_{i,D} = \frac{L_n \cdot x_{i,n} - V_{n+1} \cdot y_{i,n+1}}{L_n - V_{n+1}}$
- $x_{A,0}$  sestava sveže napajalne raztopine
- $y_{A,1}$  zahtevana koncentracija ekstraktne faze
- $L_0$  potrebna obdelava šarže (tok rafinatne faze)
- $y_{i,n+1}$  sveža sestava ekstraktne faze
- $x_{i,n}$  sestava izrabljene rafinatne faze
- $V_1 = \frac{L_0 x_{A,0} \epsilon}{y_{A,1}}$

**Primer:**

Podatki:  $L_0 = 1000$  kg,  $x_{A,0} = 0,25$ ;  $y_{A,1} = 0,18$ ;  $V_1 = 1388$ kg



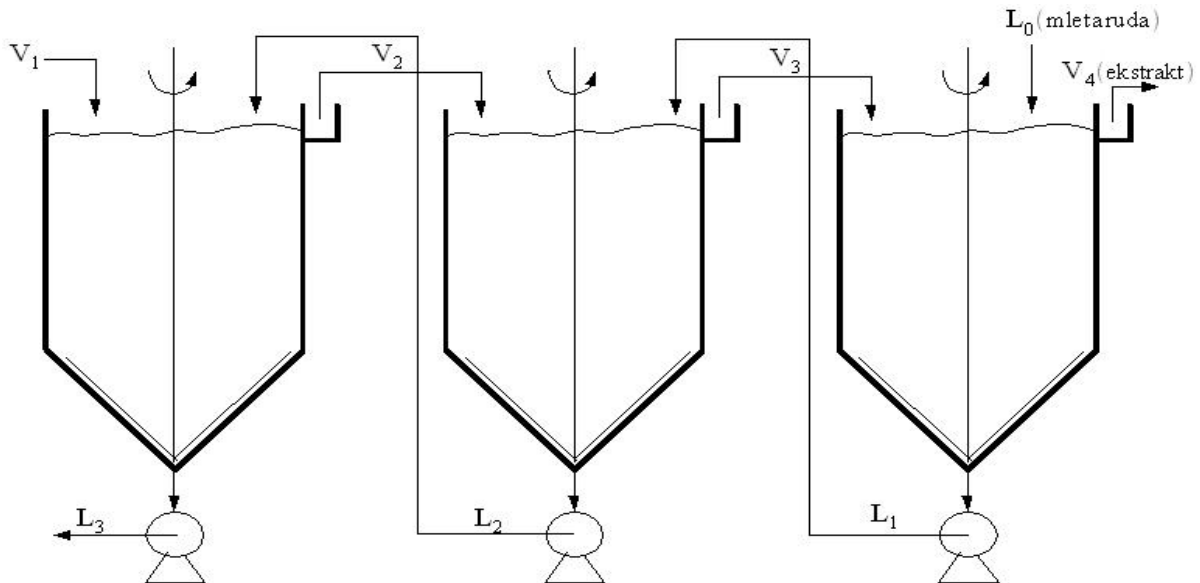
Slika 10.15. Grafična določitev števila stopenj.

Seminar 6. Ekstrakcija in ternarni diagram.

### 10.3 Ekstrakcija trdnih zmesi

Ekstrakcija trdno – tekoče je operacija vezana na osnovno pridobivanje surovin. Ekstrahiramo zmeto rudo, sladkorno peso, oljna semena, čajna in kavna zrna, idr. To operacijo lahko primerjamo s filtracijo v fazi pranja pogače, le da je pri filtraciji delež topnih substanc majhen.

Aparate delimo glede na to ali je material v nasutem sloju prepusten ali neprepusten. Če je prepusten, ekstrahiramo s prelivanjem tekoče faze, če pa ni prepusten, je trdno fazo potrebno premešati. Enkratna ekstrakcija nam ne da zadovoljivega učinka, kar pomeni, da trdne faze nismo dovolj ekstrahirali. Pri večkratni ekstrakciji s svežim topilom pa dobimo veliko količino revnega ekstrakta. Rešitev je v protitoku, kjer v protitočni ekstrakcijski bateriji zadostimo obema kriterijema, to je bogat ekstrakt in dovolj osiromašena trdna snov.

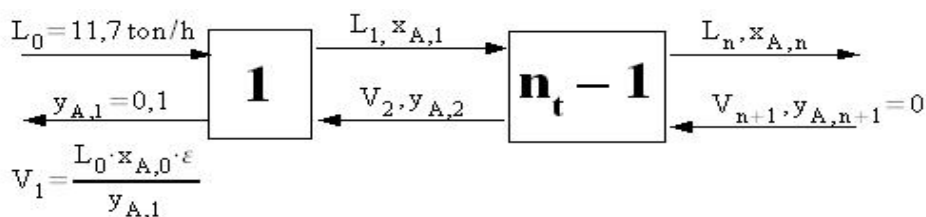


Slika 10.16. Baterija Dornovih ekstraktorjev.

Trdne snovi, ki tvorijo slabo neprepusten sloj, ekstrahiramo tako, da jih v mešalniku dispergiramo v toplih in raztopino premešavamo s pomočjo mešala oziroma z zrakom, če gre za korozivno ali abrazivno suspenzijo.

**Računski primer:**

Praženo rudo Cu kot CuSO<sub>4</sub> ekstrahiramo v protitoku. Vsako uro je potrebno obdelati polnitev, ki vsebuje 10 ton jalovine, 1,2 tona CuSO<sub>4</sub> in 0,5 tona vode (Σ11,7 tona). Koncentrirana raztopina (V<sub>1</sub>) mora vsebovati 10 % CuSO<sub>4</sub> in 90 % vode. Iz rude moramo ekstrahirati 98 % CuSO<sub>4</sub>. Jalovina po vsaki stopnji zadržuje 2 tona vode in pripadajoče CuSO<sub>4</sub> raztopljene v vodi (2 tona vode na 1 tona jalovine). Koliko stopenj je potrebnih za to nalogo? Namig: prvo stopnjo rešimo s pomočjo masnih bilanc. Če bi imeli dovolj časa, bi lahko tako nadaljevali tudi naprej za ostale stopnje. Zaradi poznavanja metode s stripping faktorjem bomo od druge stopnje nadaljevali s to tehniko.



Slika 10.17. Prikaz baterije za ekstrakcijo z oznakami.

Totalna masna bilanca 1. stopnje:  $L_0 + V_2 = L_1 + V_1$

Komponentna MB:  $L_0 \cdot x_0 + V_2 \cdot y_2 = L_1 \cdot x_1 + V_1 \cdot y_1$

$$V_1 = \frac{L_0 \cdot x_0 \cdot \epsilon}{y_1} = \frac{1,2 \cdot 0,98}{0,1} = 11,76 \text{ t/h}, \quad x_0 = \frac{1,2}{11,7} = 0,1026$$

$L_1 = 10 \text{ ton jalovine} + 20 \text{ ton vode} + 2,22 \text{ ton CuSO}_4 = 32,22 \text{ tona}$

$V_2 = L_1 - V_1 - L_0 = 32,28 \text{ tona}$

$$y_2 = \frac{L_1 \cdot x_1 + V_1 \cdot y_1 - L_0 \cdot x_0}{V_2} = 0,067, \quad x_1 = \frac{2,22}{32,22} = 0,1026$$



$$n_t - 1 = \frac{\log \frac{0,1 - 0,067}{0,0012 - 0}}{\log \frac{0,1 - 0,0012}{0,067 - 0}} = 8,5 \Rightarrow n_t = 9,5$$

Stripping faktor:

$$n_t - 1 = \frac{\log \frac{\text{potencial 1}}{\text{potencial 2}}}{\log \frac{K}{L/V}} = \frac{\log \frac{K \cdot x_0 - y_1}{K \cdot x_1 - y_{n+1}}}{\log \frac{K}{L/V}}$$

$$x_n = \frac{24 \text{ kg}}{24 \text{ kg} + 10^4 \text{ kg jalovine}} + 2 \cdot 10^4 \text{ vode} = 7,9 \cdot 10^{-4}$$

$$y_n = \frac{24 \text{ kg}}{24 \text{ kg} + 2 \cdot 10^4 \text{ kg}} = 0,0012$$

Za določitev praktičnih stopenj upoštevamo še učinkovitost E, ki je odvisna od mešanja, pomletost rude, mrtvih kotov reaktorja, kontaktnega časa...

$$n_p = \frac{n_t}{E}$$

Primer, ki smo ga obdelali je primer ekstrakcije v sistemih, ko je  $X_{A+S}$  konstanten.

### Ekstrakcija v sistemih, ko $X_{A+S}$ ni konstanten

$$\text{Primer: } y_A \left[ \frac{A}{A+S} \right] \quad X_A \left[ \frac{A+S}{C} \right]$$

A ... olje

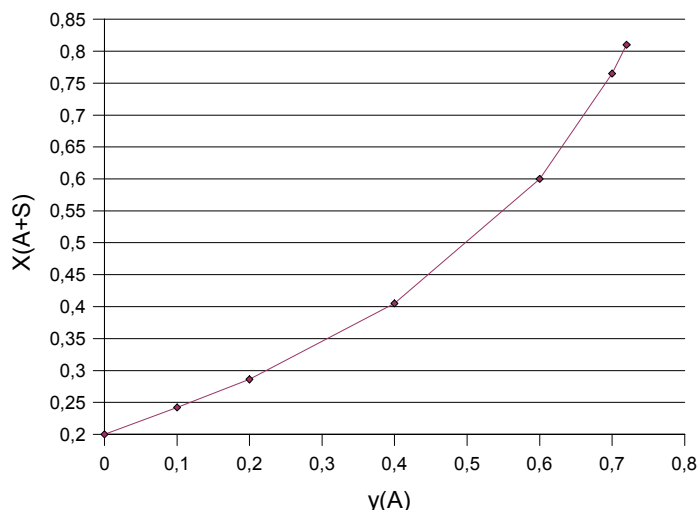
S ... cikloheksan CH

C ... z oljem prepojene tropine

Količina raztopine, ki jo zadržujejo suhe ekstrahirane tropine (C), je bila določena eksperimentalno kot funkcija sestave raztopine pri konstantni temperaturi:

Podatki:

$y_A$ kg olja kg raztopine	$X_{A+S}$ kg razt. kg suhih ekstr. trop.
0	0,200
0,1	0,242
0,2	0,286
0,4	0,405
0,6	0,600
0,7	0,765
0,72	0,810



Oblika funkcije je sledeča:  $X_{A+S} = a + b \cdot y_A + c \cdot y_A^2$ .

Določitev števila stopenj v tem primeru. Imamo tri možnosti:

- izračun od stopnje do stopnje (masna bilanca in funkcija  $X_{A+S} = f(y_A)$ ) – numerična metoda
- grafična metoda in
- zapis algoritma za računalniški program.

#### GRAFIČNA METODA:

Grafična metoda za določitev stopenj protitočne baterije je enostavnejša kot numerična metoda, kjub temu pa temelji na istih principih.

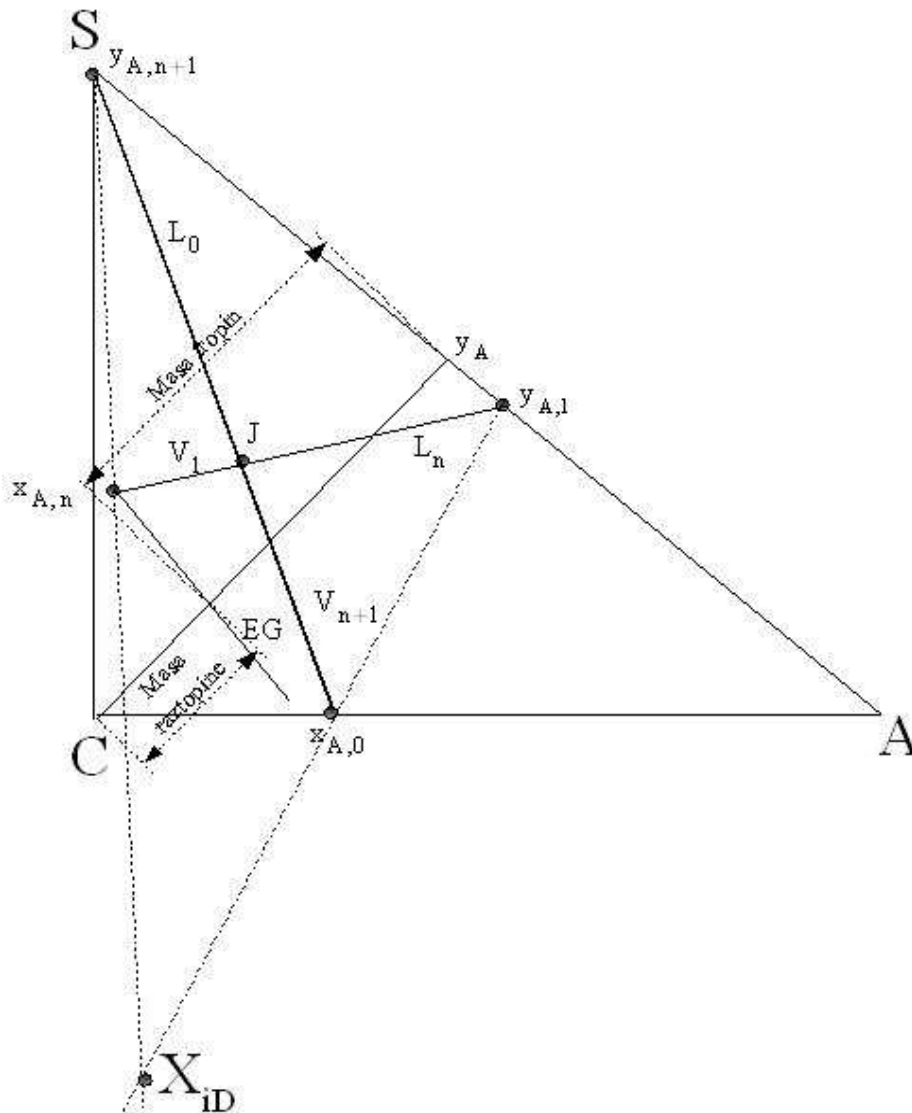
Tri komponente sistema, s katerimi imamo opravka, lahko predstavimo v vseh možnih količinskih razmerjih v pravokotnem trikotniku. Horizontalni krak predstavlja absciso, kamor nanašamo delež komponente A v katerikoli fazi ( $x_A$  (delež komponente A v trdni fazi) ali  $y_A$  (delež komponente A v tekoči fazi)), vertikalni krak pa ordinato, na katero nanašamo delež topila v poljubni fazi ( $x_S$  ali  $y_S$ ). Tretja komponenta je inertna komponenta C.

Za te komponente velja:

$$x_A = y_A \cdot \frac{X_{A+S}}{X_{A+S} + 1} \quad \text{in} \quad x_S = (1 - y_A) \cdot \frac{X_{A+S}}{X_{A+S} + 1} \quad (10.14) \text{ in } (10.15)$$

$$x_C = 1 - x_S - x_A \quad (10.16)$$

Narisati moramo krivuljo, ki bo rezultat kombinacije čistih tropin in raztopine, ki se jih drži. Iz točk ( $y_A$ ,  $X_{A+S}$ ) sestavimo točke ( $x_A$ ,  $x_S$ ), ki določajo EG krivuljo na naslednji sliki.



Slika 10.18. Pravokotni diagram, ki predstavlja tri komponente sistema.

EG krivulja predstavlja sestave vseh zmesi, dobljenih z mešanjem inertne trdne snovi in raztopine, kijo le-ta zadržuje.

Točka J predstavlja presečišče obeh premic, ki ju dobimo, če povežemo točki  $y_{n+1}$  in  $x_0$  ter točki  $x_n$  in  $y_1$ . Ta točka je za obe kombinaciji adicijska in pove, da dobimo isto zmes, če zmešamo sveže topilo in svežo trdno snov ( $V_{n+1}$  in  $L_0$ ) ali če zmešamo končno koncentrirano raztopino in končno ekstrahirano trdno fazo ( $L_n$  in  $V_1$ ).

Diferenčno točko dobimo po zapisu MB in komponentne MB:

$$X_{i,D} = \frac{L_m \cdot x_{i,m} - V_{m+1} \cdot y_{i,m+1}}{L_m - V_{m+1}} \Rightarrow X_{SD} = -0,25, X_{AD} = 0,05, X_{CD} = 1,2$$

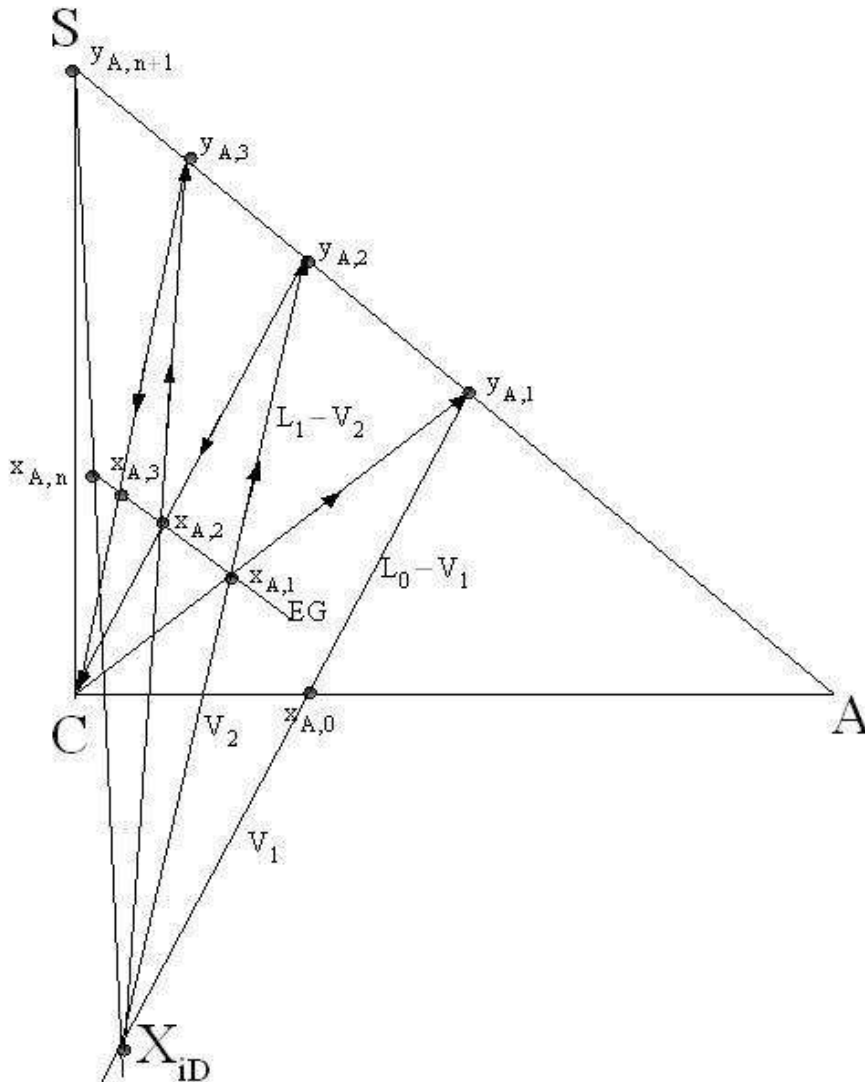
Navodila za določitev števila stopenj po grafičnem načinu:

- Izhodišče so naslednji podatki:  $L_0, x_{A0}, y_{A0}, \epsilon, x_{An}, y_{An+1}$  to so podatki o surovini, produktu, procesu, topilu
- EG črto dobimo iz parov  $(y_A, X_{A+S})$ , iz katerih dobimo  $(x_A, x_S)$

- vrišemo diferenčno točko  $X_{iD}$  s podatki za  $(x_{A0}, y_{A0})$  in  $(x_{An}, y_{An+1})$   
 $X_{i,D}, i = A, S, C$

$$X_{A,D} = \frac{L_0 \cdot x_{A,0} - V_1 \cdot y_{A,1}}{L_0 - V_1}, \quad X_{S,D} = \frac{L_0 \cdot (x_{S,0}=0) - V_1 \cdot y_{S,1}}{L_0 - V_1}, \quad X_{C,D} = \frac{L_0 \cdot x_{C,0} - V_1 \cdot (y_{C,1}=0)}{L_0 - V_1}$$

- grafični prikaz na sliki 10.19.



Slika 10.19. Grafični prikaz določitve stopenj.

ALGORITEM ZA RAČUNALNIŠKI PROGRAM

$L_C$  ... tok inertne snovi  $L_C = L_0(1 - x_{A0})$

$L_m$  ... tok v posameznih fazah  $L_m = L_C(1 + (X_{A+S})_m)$

$$x_{Am} = y_{Am} \cdot \frac{(X_{A+S})_m}{(X_{A+S})_{m+1}}; \quad m = 1, 2, \dots, n_t$$

$$y_2 = \frac{L_m \cdot x_m + V_m \cdot y_m - L_{m-1} \cdot x_{m-1}}{V_{m+1}}$$

$$V_{m+1} = L_m - V_m - L_{m-1}$$

## 11. Absorpcija

Absorpcija je operacija, pri kateri odstranjujemo iz zmesi plinov topne komponente z raztapljanjem v tekočem topilu. Obratni proces, ko izganjamo raztopljene pline iz raztopine z netopnim plinom.

Absorpcijo vodimo v kolonah različnih izvedb. Glede na sistem izbiramo med kolonami s prekati, kolonami s polnilom in kolonami s padajočim filmom. Kolone običajno obratujejo protitočno.

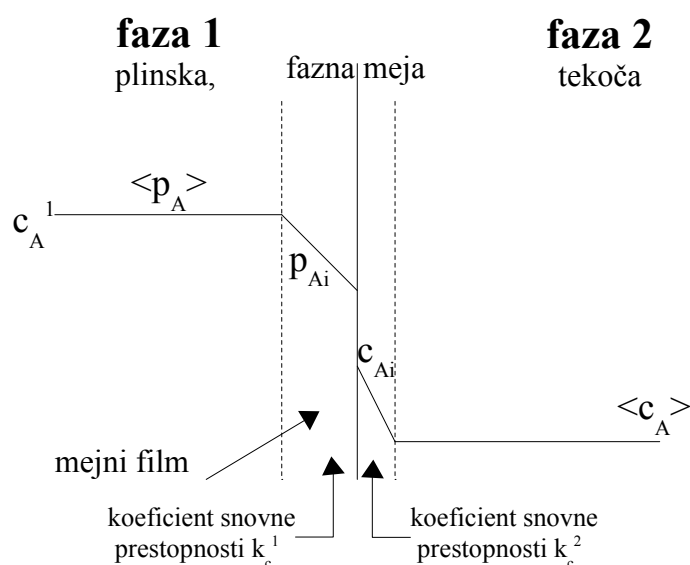
Najbolj problematična plinska zmes je ogljikov dioksid – zrak, ki ima tudi največji ekološki vpliv. Letna proizvodnja CO<sub>2</sub> je 7 milijard ton, zemljina konsumacija pa je 3 milijarde ton na leto.

Primeri absorberjev v Sloveniji:

- dvojna absorpcija (Belinka: CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- TE Šoštanj (glej sliko, dimni plini, CO<sub>2</sub> + CaSO<sub>3</sub>)
- Cinkarna Celje (SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri proizvodnji žveplene kisline)
- Nafta Lendava pri proizvodnji formaldehida (MeOH/HCHO)
- Čistilna naprava Krke, NM (kisik v vodo)
- IPLAS (maleinanhidrid v vodo)
- Tovarna celuloze Krško SO<sub>2</sub> v Mg<sup>2+</sup>
- Lek, Krka pri proizvodnji zdravil

### Snovni fluks skozi dva zaporedna upora

Snovni fluks je predstavljen na sliki 11.1.



Slika 11.1. Koncentracijski profil.

Molski fluks komponente A zapišemo kot:

$$N_A = k_g (\langle p \rangle - p_i) = k_L (c_i - \langle c \rangle) \quad (11.1)$$

Snovni fluks pa je enak:

$$w = k_{c,1} (\bar{c}_1 - c_{i,1}) = K \cdot k_{c,1} (c_2^* - c_{i,2}) \quad (11.2)$$

Za drugo fazo pa je:

$$w = k_{c,21} (c_{i,2} - \bar{c}_2) \quad (11.3)$$

Z upoštevanjem enačb za ravnotežje:

$$c_1 = K \cdot c_2^* \text{ in } c_1^* = K \cdot c_2 \text{ in } c_{1,i} = K \cdot c_{2,i} \quad (11.4) \text{ in } (11.5) \text{ in } (11.6)$$

Dobimo naslednji enačbi za snovni fluks:

$$w = \frac{1}{\frac{1}{K \cdot k_{c,1}} + \frac{1}{k_{c,2}}} \cdot (c_2^* - c_2) \quad (11.7)$$

V primeru, ko imamo ravnotežje plin-tekoče, lahko uporabimo Raultov zakon:

$$p^* = H_e \cdot c \quad (11.8)$$

Razmerje uporov v plinskem filmu:

$$R_G = \frac{1}{K k_{c,1}} = \frac{1}{K k_g} \quad (11.9)$$

in v tekočinskem filmu:

$$R_L = \frac{1}{k_{c,2}} = \frac{1}{k_L} \quad (11.10)$$

je sledeče:

	Par	H [bar]	$K = \frac{H}{RTc_{sr}}$	$R_G = \frac{1}{K k_{c,1}}$	$R_L = \frac{1}{k_{c,2}}$	$R_L / R_g$
Slabo topni plini	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	40000	**	**	**	R <sub>L</sub> >>> R <sub>g</sub>
	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1000	**	**	**	R <sub>L</sub> >> R <sub>g</sub>
Dobro topni plini	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	2	**	**	**	R <sub>L</sub> ~ R <sub>g</sub>
	MeCOMe/H <sub>2</sub> O	3	**	**	**	R <sub>L</sub> ~ R <sub>g</sub>
Zelo dobro topni plini	HCHO/H <sub>2</sub> O	10 <sup>-2</sup>	**	**	**	R <sub>L</sub> << R <sub>g</sub>
	SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-5</sup>	**	**	**	R <sub>L</sub> <<< R <sub>g</sub>
	HCHO/urea *	10 <sup>-2</sup>	**	**	**	R <sub>L</sub> << R <sub>g</sub>

\* Opomba: urea = CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

\*\* Opomba: po izračunu ugotovimo zadnji stolpec.

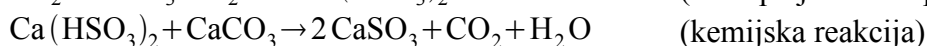
Konstanti snovnega prenosa se gibljeta v naslednjih mejah:  $10^{-2} < k_g < 10^{-1} \text{ m/s}$  in  $10^{-5} < k_L < 10^{-4} \text{ m/s}$ .

### Tipi absorpcij

Poznamo dva tipa absorpcij:

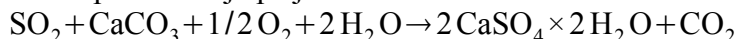
- absorpcija topne komponente iz plinske faze v vodno fazo
- absorpcija topne komponente iz plinske faze v reaktivno topilo.

Primer druge vrste je absorpcija, ki poteka v TEŠ. Pri tem procesu potekajo naslednje reakcije:





Celokupna reakcija pa je slede\u010da:



Prednosti absorpcije s kemijsko reakcijo so naslednje:

- znižanje upora v teko\u010di fazi (smiselno ko je  $R_L \gg R_g$ ) in pove\u010danje potenciala
- regeneracija absorpcijskega sredstva (recikli)
- formiranje produkta v absorpcijskem sredstvu.

### Na\u010drtovalni prijemi

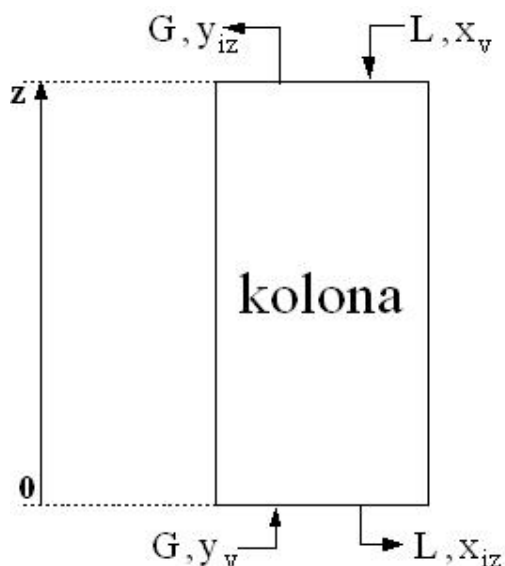
Zapis masne bilance:

$$G(y_v - y_{iz}) = L(x_{iz} - x_v) \quad (11.11)$$

Diferencialna masna bilanca za komponento A v plinski me\u0161anici, v stacionarnem stanju:

$$K_G \cdot P_{\text{TOT}} \cdot a \cdot S \cdot (y - y^*) dz = G dy = -K_L \cdot a \cdot S \cdot (x^* - x) dz = -L dx \quad (11.12)$$

kjer sta L in V sta molska tokova kapljevinske in plinaste faze, x in y molska dele\u017ea komponente A v kapljevinski in plinski fazi,  $K_L$  snovna prehodnost, a specifi\u010dna medfazna povr\u0161ina, S presek kolone, snovni tok in C srednja molska koncentracija komponent v kapljevinski fazi.



Slika 11.2. Absorpcijska kolona.

Po re\u0161itvi ena\u010dbe 11.12 dobimo zvezo za vi\u0161ino kolone:

$$z = \int_0^z dz = - \int_{x_{izs}}^{x_{vst}} \frac{L dx_A}{K_L aCS (x_A^* - x_A)} \quad (11.13)$$

Vi\u0161ino kolone (ena\u010dbo 11.13) lahko uredimo in jo izra\u010dunamo kot produkt dveh koli\u010din, in sicer vi\u0161ine prestopne enote  $H_L$  in \u0161tevila prestopnih enot  $n_L$ :

$$z = H_L \cdot n_L = \frac{L}{K_L aCS} \int_{x_{vst}}^{x_{izs}} \frac{dx_A}{x_A^* - x_A} \quad (11.14)$$

Re\u0161itev integrala na desni v splo\u0161nem ni enostavna. Zato za dolo\u010dene primere uvedemo nekatere

predpostavke in poenostavitve. Za slabo topne pline in razredčene raztopine lahko vzamemo, da sta tokova  $L$  in  $V$  vzdolž kolone konstantna. Privzamemo tudi, da se snovne lastnosti obeh faz ne spreminjajo. Tako je tudi volumska snovna prehodnost neodvisna od višine kolone. Poleg tega z upoštevanjem enačbo 11.15:

$$y = m \cdot x^* \quad (11.15)$$

in enačbe 11.16:

$$G(y_v - y) = L(x_{iz} - x) \quad (11.16)$$

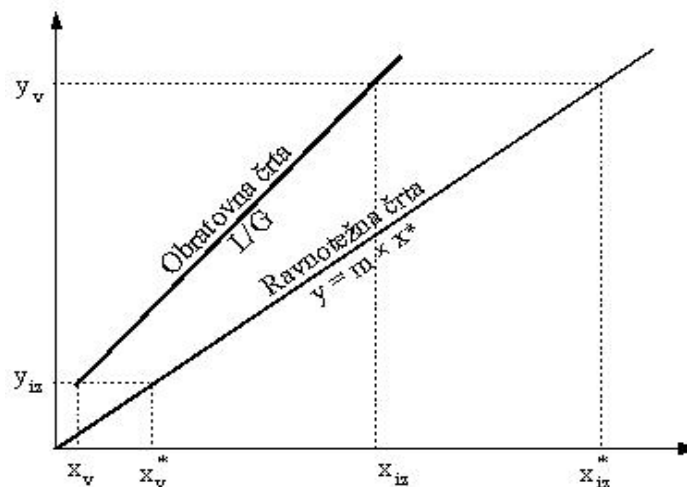
dobimo funkcijsko odvisnost  $x^*$  od  $x$ :

$$x^* = \frac{y_v}{m} - \frac{L}{G \cdot m}(x_{iz} - x) \quad (11.17)$$

Število prestopnih enot ( $n_p$ ) nam pove, kako zahtevna je snovna ločitev. Število je odvisno od sistema in zahtevane kvalitete – kvalitetnejša ločitev zahteva večje število prestopnih enot. Število prestopnih enot je torej razmerje med celotno koncentracijsko razliko komponente A v kapljevinasti fazi in logaritmsko srednjo potencialno koncentracijsko razliko v kapljevinasti fazi vzdolž kolone.

Višina prestopne enote ( $H_p$ ) je merilo za učinkovitost kontakta med obema fazama, in je odvisna od vrste polnila za dani sistem, procesnih razmer, opreme...

Absorpcijski proces pa lahko predstavimo tudi na diagramu (slika 11.3), kjer imamo prikazani dve črti, in sicer obratovno in ravnotežno.



Slika 11.3. Absorpcijski proces prikazan na diagramu.

Ravnotežna črta nam poda vsebnost komponente A v plinasti in kapljevinasti fazi, kadar sta ti dve v ravnotežju  $y^* = f(x)$ . Za razredčene raztopine, zlasti za raztopine slabo topnih plinov privzamemo linearno odvisnost, Henryeva konstanta je proporcionalni faktor.

Obratovna črta nam grafično prikaže, kako se sestavi obeh faz zvezno spreminjata vzdolž kolone in nista v ravnotežju. V primeru razredčenih raztopin, je obratovna črta premica z naklonom  $L/V$ .

Seminar 7. Absorpcija.



**BIONOVA ali biološki reaktor/absorber – Načrtovanje procesa oziroma aparata**

Načrtujemo biološko čistilno napravo (kakršna je Krki, NM) za čiščenje 200 m<sup>3</sup> odpadne vode na uro, ki ima vstopno koncentracijo 1160 KPK(mg O<sub>2</sub> / L), pri izstopu pa mora dosegati predpisano izstopno koncentracijo 160 KPK. V laboratoriju in na pilotni napravi smo dobili osnovne podatke o razgradljivosti substance v vodi in o deležu nerazgradljive substance, o respiratorni porabi kisika (R<sub>0</sub>), o konstanti hitrosti razgradnje biomase (k<sub>0</sub>). Vsi ti podatki nam omogočajo izračunati potrebni zadrževalni čas v bioreaktoju.

$$\tau = \frac{c_{vst} - c_{iz}}{k_0 x_a (c_{iz} - c_n)} = 15 \text{ ur}$$

x<sub>a</sub> koncentracija aktivnega blata, c<sub>n</sub> pa koncentracija nerazgradljivega dela

$$R_0 = \frac{a(c_{vst} - c_{iz})L}{V} + b x_a = 18 \cdot 10^{-2} \text{ ali }^{-3}, x_a = 2 \text{ g/L}$$

Volumen reaktorja

$$V = L \cdot \tau = 3000 \text{ m}^3$$

Poraba kisika:

G = L(c<sub>iz</sub> - c<sub>v</sub>) = 200 m<sup>3</sup>/h · 1000 mg/L = 200 kg/h (200 = manjkajoči kisik v zraku (20%), iz mehurčkov v tekočino – plin v tekočino)

Potrebni dotok zraka:

(zrak izrabljen 9 ali 10% glej shemo pod sliko ČN)

$$\Phi_{zr} [\text{Nm}^3/\text{h}] \cdot \rho_{zraka} (0,21 - 0,09) = 1300 \text{ m}^3/\text{h}$$

Število injektorjev in višio absorberja, površina iz podatkov 1inj/10m<sup>2</sup>

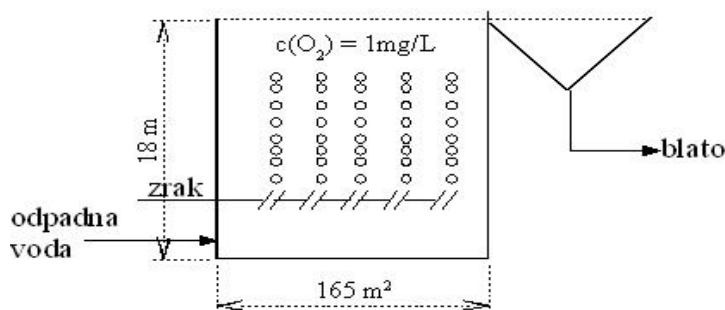
H = 18 m → A = 165 m<sup>2</sup> to pomeni, da potrebujemo 16 injektorjev

Porabnik kisika (poraba kisika MO za svoje življenje)

$$R_0 V \approx 200 \text{ kg/h} (18 \cdot 10^{-2} \text{ mg/Ls} \cdot 3000 \text{ m}^3 = 194 \text{ kg/h})$$

Dobava kisika preko fazne meje (plinski mehurčki v tekočino)

$$G = \Phi \rho_{zraka} (0,21 - 0,09) = k_L a \Delta c V = R_0 V = L (KPK_V - KPK_{iz})$$

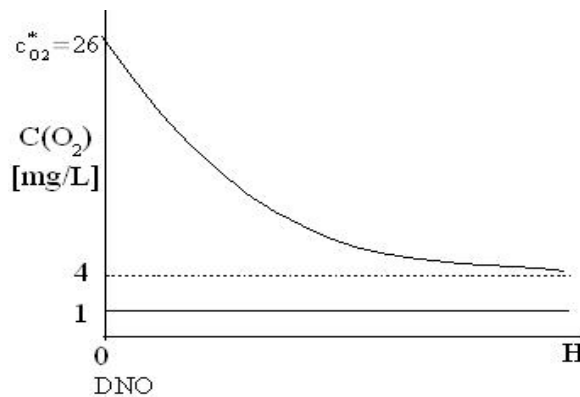


Slika 11.4. Bionova.

Predpostavke:

- popolno povratno mešanje tekoče faze 1mg/L
- po celotni posodi je končna koncentracija KPK 160, razen pri vstopu tekoče faze je 1160 KPK

- plin (mehurčki) imajo plug flow (čepast tok)



Slika 11.5. Predstavitev potenciala.

DNO:

$$c(\text{O}_2)^* = 28 \text{ mg/L}$$

$$H = 18 \text{ m}$$

$$P(\text{O}_2) = 2,8 \text{ bar} \times 0,21 = 0,588$$

$$x = \frac{p}{H} = \frac{0,588}{40000} = 14,5 \cdot 10^{-6} \Rightarrow C^* = \frac{14,5 \cdot 10^{-6} \cdot 32}{18} = 26 \text{ mg/L}$$

VRH:

$$x = \frac{p}{H} = \frac{1 \text{ bar} \cdot 0,09}{40000} = 4 \text{ mg}$$

$$\Delta C_{\text{sr}} = \frac{\Delta C_{\text{dno}} - \Delta C_{\text{vrh}}}{\ln \frac{\Delta C_{\text{dno}}}{\Delta C_{\text{vrh}}}} = \frac{(26-1)-(4-1)}{\ln \frac{25}{3}} = 10,4 \text{ mg/L}$$

$$k_L = 10^{-5} \text{ m/s}, a = 200 \text{ m}^{-1} \rightarrow \dot{W}_{\text{O}_2} = 224 \text{ kg/h}$$

Potrebna moč kompresorja:

$$P = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \Phi_{\text{zr}} \cdot P_1 \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right) - 1 \right] = 43 \text{ kW}$$

$$\kappa = 1,4, P_2 = 2,8, P_1 = 1, \Phi_{\text{zraka}} = 1300 \text{ m}^3/\text{h}$$

Potrebna moč črpalke za doseganje zahtevanih parametrov:

$$Y = \frac{k_L a}{v} \left( \frac{v^2}{g} \right)^{1/3} \quad X = \frac{P_L / q_{\text{zraka}}}{\rho (v g)^{2/3}} \quad Y = 2,4 \cdot 10^{-6} X^{1/3}$$

$$v = \frac{q_{\text{zraka}}}{A} = 684 \frac{\text{Nm}^3/\text{h}}{3600 \cdot 165} = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$q_{\text{zraka}} = \frac{1300}{(1+0,05 \cdot 18)} = 684 \text{ Nm}^3/\text{h} \text{ (pretok zraka na sredini absorberja)}$$

$$P_L = 31418 \cdot 1000 \text{ kg/m}^3 (0,9 \text{ m}^2/\text{s} \cdot 9,18 \text{ m/s}^2)^{2/3} \cdot \frac{1300}{3600(1+0,1 \cdot 18)} = 1730 \text{ W}$$

**Absorpcija SO<sub>2</sub> v Mg<sup>2+</sup> in v Ca<sup>2+</sup>**

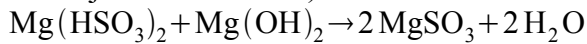
Primerjava obeh postopkov:

SO<sub>2</sub> v Mg<sup>2+</sup>

poteka v kolonah v Tovarni celuloze Krško

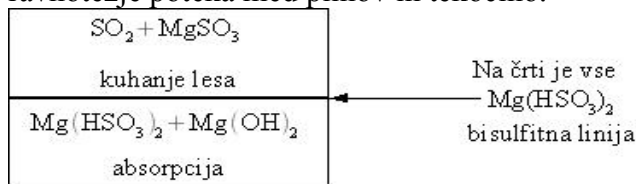
1. Kemija

$SO_2 + MgSO_3 + H_2O \rightarrow Mg(HSO_3)_2$  (kuhalna kislina, njeno ojačanje se zgodi na absorberju z venturijevimi zožitvami)



2. Ravnotežje v raztopini

ravnatežje poteka med plinov in tekočino.



3. Masne bilance

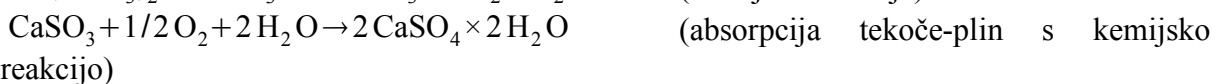
SOTOK!!!

4. Snovni prenos

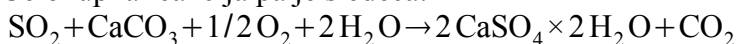
SO<sub>2</sub> v Ca<sup>2+</sup>

poteka v absorberju TEŠ

1. Kemija

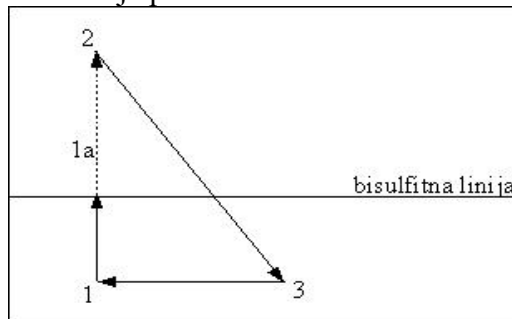


Celokupna reakcija pa je sledeča:



2. Ravnotežje v raztopini

ravnatežje plin – tekoče



1. kapljica, preden jo ujamemo, vstop kapljice skozi šobe
- 1.a na račun bikarbonata lahko ta del dosežemo  
 $HCO_3^- + SO_2 \rightarrow HSO_3^- + CO_2$
2. raztapljanje  $CaCO_3 \rightarrow pH$  narašča do 5,6
3. oksidacija in kristalizacija

3. Masne bilance

PROTITOK!!!

4. Snovni prenos