

## 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  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os forró vízzel extrahálják. A kinyerendő cukor a sejtlében van oldott formában. Mivel ez esetben a sejtlé és az extrahálólé azonos anyag, ezért az extrakció során koncentráció kiegyenlítődés megy végbe. Az oldott cukor molekula a sejtfalakon 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 extrahálendő anyag azonos alakú és méretű szabályos részecskékből áll, és az extrakció közben a részecskék alakja és mérete nem változik.
6. Az extrahálendő 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 szoba hőmérsékletű 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 síklap, 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, henger-nél 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 sejtlé 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 sejtél illetve az extrahálólé kezdeti koncentrációja,  $\bar{x}$  a sejtél átlag koncentrációja a szilárd anyagban

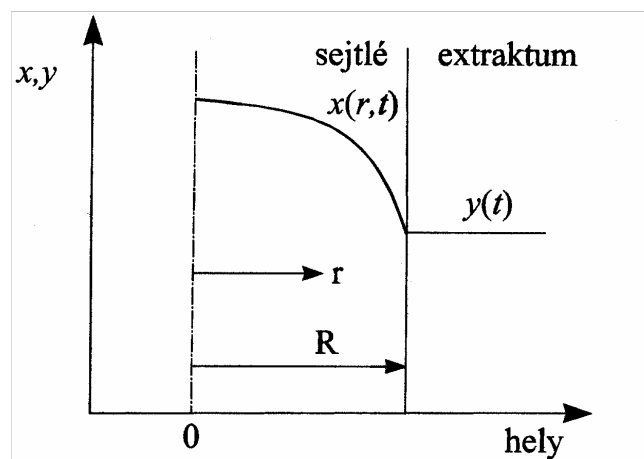
Végtelen idő múlva kiegyenlítődik a koncentráció a sejtél és az extrahálólé között

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

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  $\rho_A$  a sejtél 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  $\varepsilon$  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,

$\xi_j$  az alábbi egyenletek  $j$ -edik pozitív gyöke

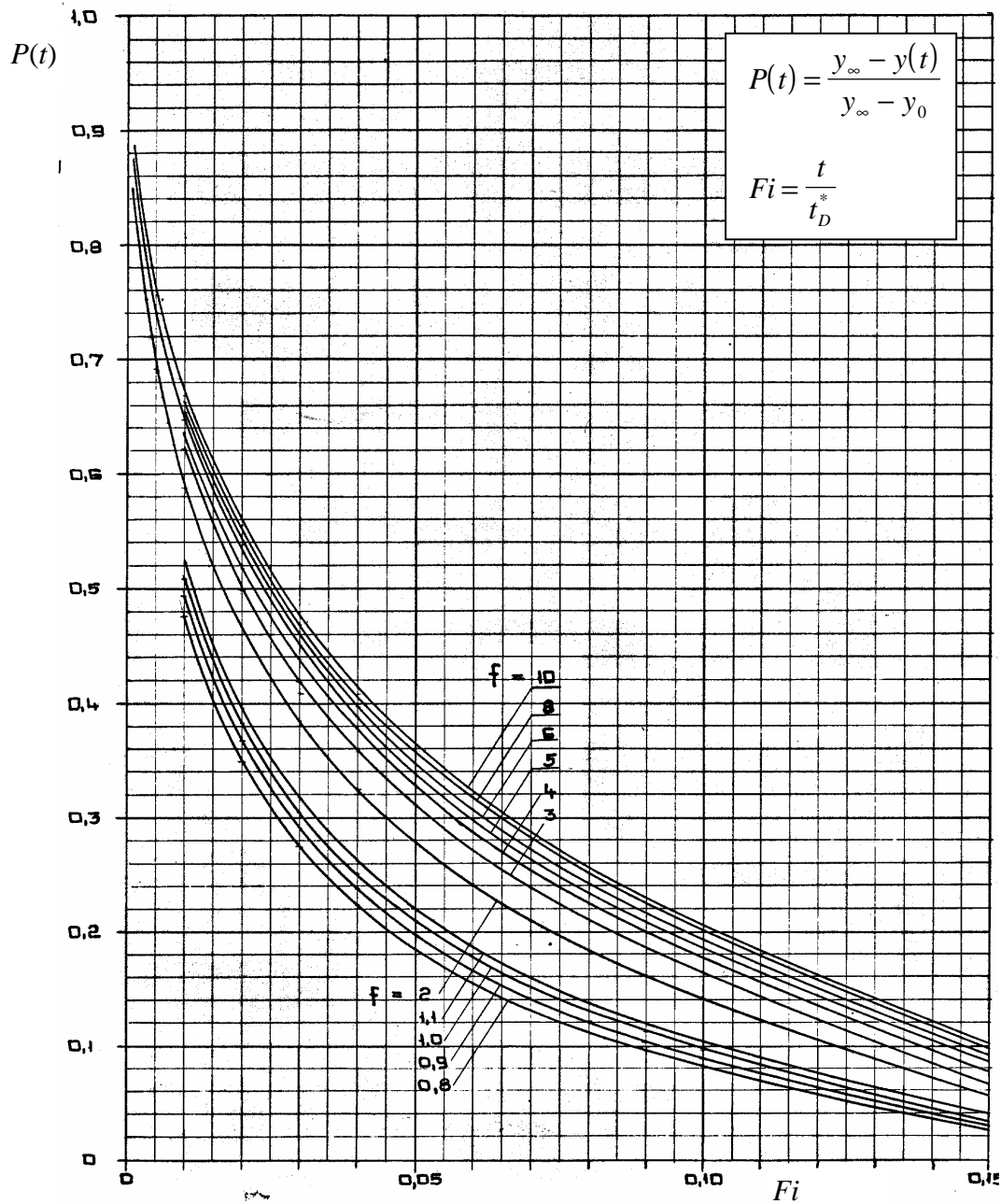
planparallel lemez:  $tg \xi_j = -f \xi_j$

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].

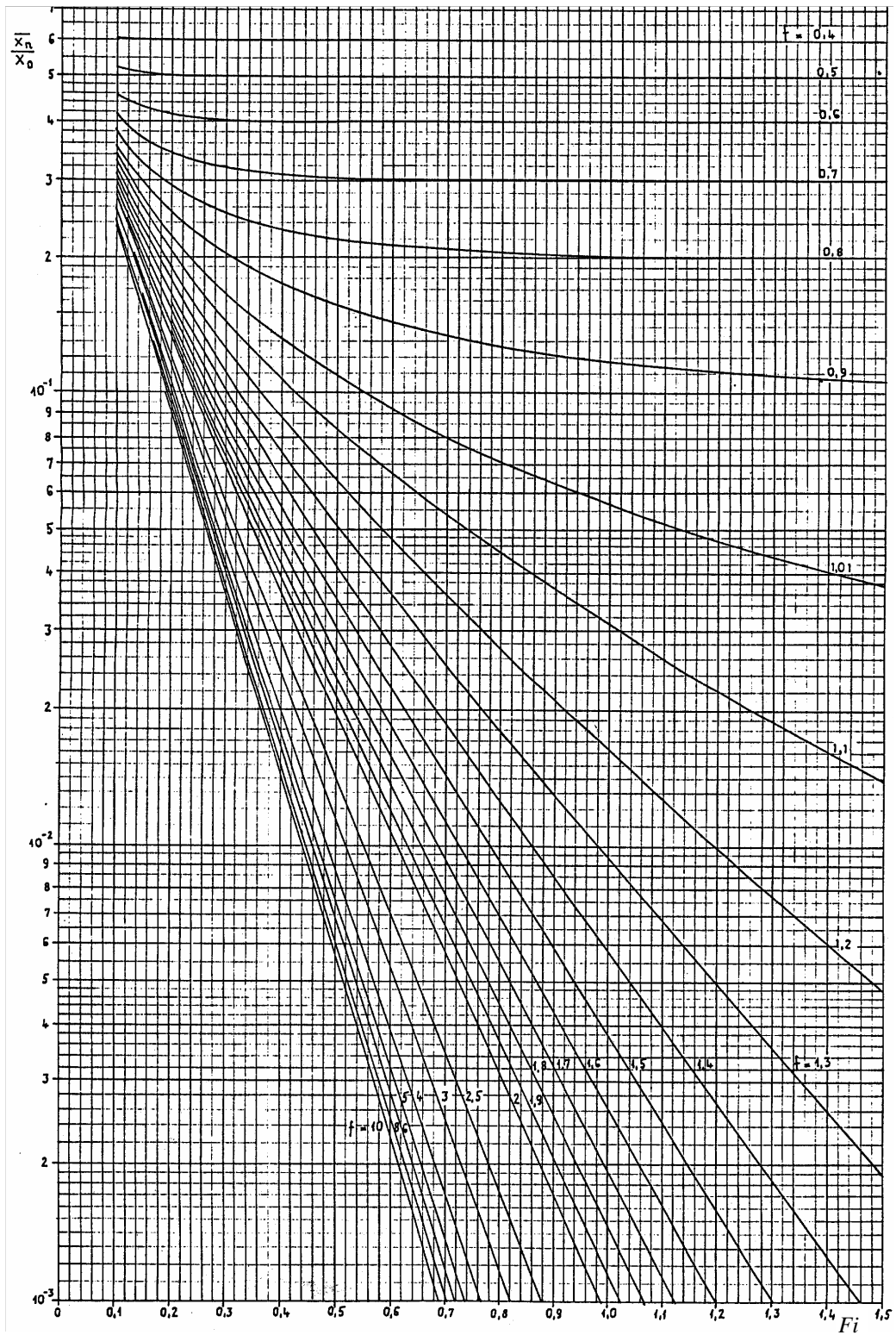
gömb:  $tg \xi_j = \frac{3 \xi_j}{3 + f \xi_j^2}$

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 dugattyszerűen halad végig a készüléken és a hosszirányú keveredés elhanyagolható. A folyamatos ellenáramú extrakcióra vonatkozó adatok a 8.7-3. ábrán láthatók.



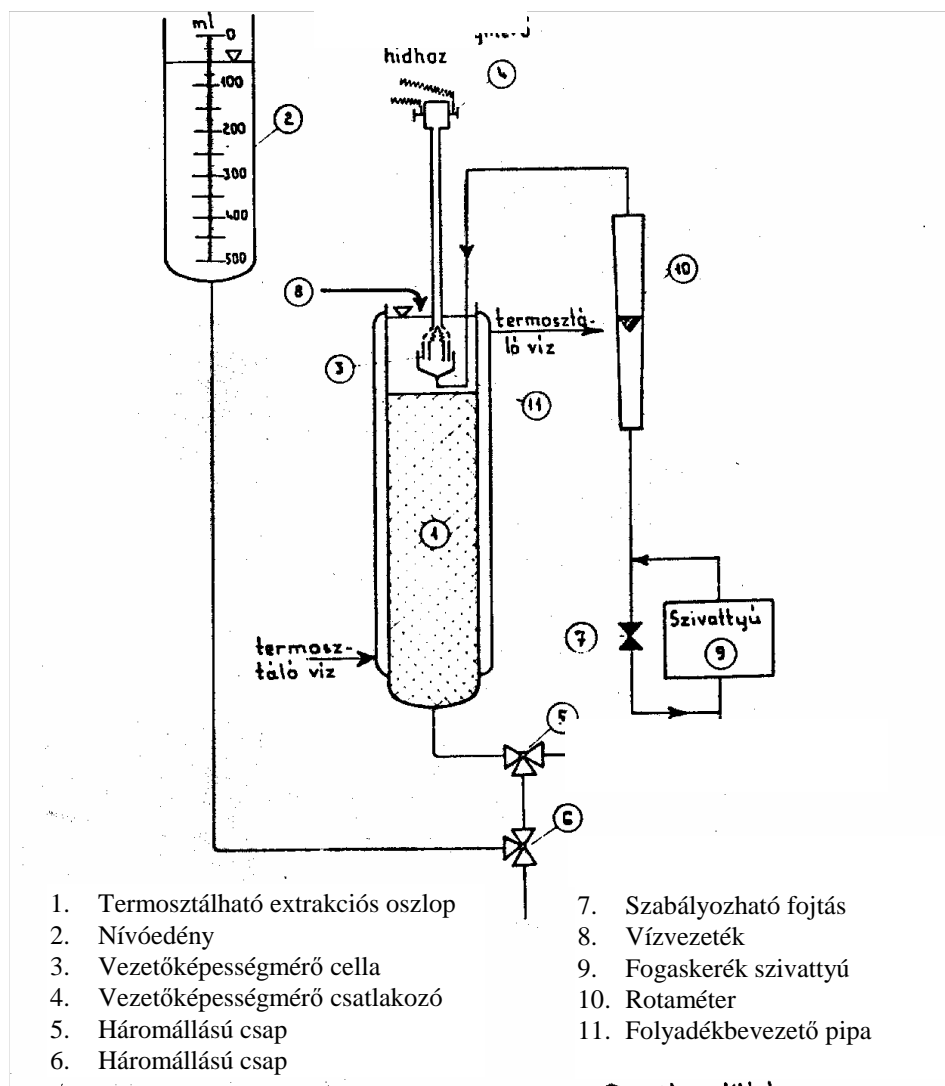
8.7-3. ábra. Gömb-alakú részecskék ellenáramú extrakciója

### 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 oldatával átitatott egyenlő nagyságú porózus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 ( $\text{dm}^3/\text{h}$ ) 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

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 (90...120 min). Ezután leállítjuk a szivattyút és leengedjük a folyadékot a készülékből. A készüléket, a szivattyút is járattva, desztillált vízzel átmoszuk. Ezután az előkészí-

tett 30...40 g NaCl /dm<sup>3</sup> koncentrációjú sóoldattal feltöltjük az extrakciós oszlopot. Ügyeljünk arra, hogy a fogaskerék szivattyúba sólé ne kerüljön. Az extraktorcsövet sólével feltöltve állni hagyjuk, hogy a következő napi méréshez a só a tablettákba bediffundálhasson.

### 8.7.5. Mérési adatok értékelése

Az extrahálólé koncentrációjának értékét ( $y$ ) a vezetőképesség alapján a mérőhelyen kifüggesztett kalibrációs diagramból olvassuk le. A sóoldat sűrűsége 1 g/cm<sup>3</sup>-nek vehető. Az  $y_{\infty}$ -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 °C-on  $D = 1,39 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s. (A tabletták sugara  $R = 4$  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  
 Folyadékáramlás ( $f$ ): .....  
 Rotaméter állás: skálarész, ..... dm<sup>3</sup>/h  
 Hőmérséklet: ..... °C  
 Kezdeti sejtlé koncentráció ( $x_0$ ): ..... g/kg  
 Mért  $y_{\infty}$ : ..... g/kg  
 A (6) anyagmérleg alapján számított  $y_{\infty}$ : ..... g/kg  
 $D_{eff} / D$  : .....

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

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

### 8.7.6. Tervezési feladat

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

Az oldott anyag mérleg egyenlete a folyamatos ellenáramú ekstraktorra 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

- 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