

L'estrazione liquido-liquido. Sistemi a parziale miscibilità

ABILITÀ COGNITIVE

- Descrivere l'equilibrio in sistemi ternari bifasici.
- Descrivere i parametri operativi e la loro influenza sull'operazione.
- Descrivere le modalità di dimensionamento delle principali apparecchiature d'estrazione.

ABILITÀ PRATICHE

- Applicare la regola delle fasi ai sistemi ternari in studio.
- Rappresentare i sistemi in studio con appositi grafici di concentrazione.
- Effettuare i bilanci di materia relativi all'estrazione, sia analiticamente sia graficamente.
- Calcolare il numero degli stadi ideali nell'ipotesi di contatto singolo e multiplo, sia in controcorrente sia in correnti incrociate.

ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO. SISTEMI A PARZIALE MISCIBILITÀ

Diluyente,
solvente, soluto

Ricordiamo che, nell'estrazione liquido-liquido, si estrae con un *solvente* un *soluto* in soluzione in un *diluyente*. È necessario che solvente e diluyente non siano tra loro totalmente miscibili in modo che si formino due fasi liquide, così da rendere possibile il trasferimento del soluto dalla fase del diluyente a quella del solvente in modo da assicurare la separazione voluta.

Tutti i liquidi, in linea di principio, presentano una qualche mutua solubilità. Spesso la solubilità è del tutto trascurabile, in altri casi è abbastanza piccola ed interessa quantità abbastanza simili di diluyente e solvente che si trasferiscono nei due sensi, sì da garantire la costanza delle correnti. Allora è possibile applicare proficuamente il metodo visto (v. Vol. 3, § 5.5) per i casi di totale immiscibilità tra solvente e diluyente, specie quando non si disponga dei dati di solubilità per il sistema ternario.

Analogie con
l'estrazione
solido-liquido

Il trattamento dei sistemi a parziale miscibilità presenta alcune analogie con i sistemi ternari visti per l'estrazione solido-liquido (v. Vol. 3, § 6.5.1), specie per i diagrammi: allineamento delle correnti e regola della leva valgono anche in questo caso.

1 DIAGRAMMI TERNARI

Regola
delle fasi

Per la *regola delle fasi di Gibbs* (v. Vol. 1, § 3.1.3) il numero di gradi di libertà di un sistema termodinamico all'equilibrio o varianza (v) è dato dal numero dei componenti indipendenti (c) meno il numero delle fasi (f) più il numero delle variabili fisiche. Ricordando che le variabili fisiche (cioè che non dipendono dalla composizione del sistema), sono due, la temperatura e la pressione, risulta:

$$v = c - f + 2 \quad (1)$$

Nell'estrazione in fase liquida, con l'esclusione di quella con fluidi supercritici (v. Vol. 3, § 6.9), si opera tipicamente in condizioni di tensioni di vapore relativamente basse e a temperatura e pressione costanti, spesso il soluto non è volatile. Possiamo così limitare la nostra analisi alle fasi condensate. Se escludiamo la possibilità di reazioni chimiche, che introdurrebbero ulteriori vincoli, possiamo considerare tre componenti indipendenti, per cui, per un sistema monofasico, si ha:

$$v = 3 - 1 + 0 = 2$$

Quindi per un sistema monofasico bastano due variabili, le concentrazioni di due componenti, perché lo stato termodinamico di un sistema risulti determinato,

dato che la concentrazione del terzo (ultimo) componente si può sempre ricavare da quella dei restanti. Invece per un sistema bifasico a tre componenti risulta:

$$v = 3 - 2 + 0 = 1$$

In questo caso il sistema, ricordiamo sempre all'equilibrio, è monovariante e basta la concentrazione di un componente in una fase perché, grazie alla relazione d'equilibrio, si possa risalire alla composizione delle due fasi, come si vedrà dai grafici.

Per poter rappresentare le scale di tre componenti si utilizzano diagrammi a triangolo equilatero o rettangolo isoscele. Su questi diagrammi le concentrazioni debbono essere espresse *in frazione* (cioè dalla frazione tra la quantità di un componente e quella di tutta la miscela) solitamente in massa, ma è possibile utilizzare anche le frazioni molari, utili se avvengono reazioni chimiche. *Nei diagrammi ternari si utilizzeranno come simboli per le concentrazioni le lettere x, y e z, rispettivamente per la concentrazione in frazione del soluto C, del solvente B e del diluente A.* Per una buona leggibilità dei dati si consiglia di tracciare il triangolo equilatero con lati da 200 mm e il rettangolo con cateti sempre da 200 mm.

Diagrammi
a triangolo
equilatero

Molto utilizzati i **diagrammi a triangolo equilatero**, detti *triangoli di Gibbs-Roozeboom* (H.W. Bakhuis Roozeboom, chimico olandese, 1854-1907, applicò a un gran numero di sostanze e relative miscele la regola di Gibbs confermandola sperimentalmente e introdusse i diagrammi triangolari per rappresentare i sistemi a tre componenti). I punti sui vertici rappresentano i composti puri e quelli sui lati le miscele binarie dei composti presenti sui vertici che delimitano ciascun lato. Le concentrazioni sono riportate sui lati avendo cura che il verso (orario o antiorario) sia lo stesso sui tre lati.

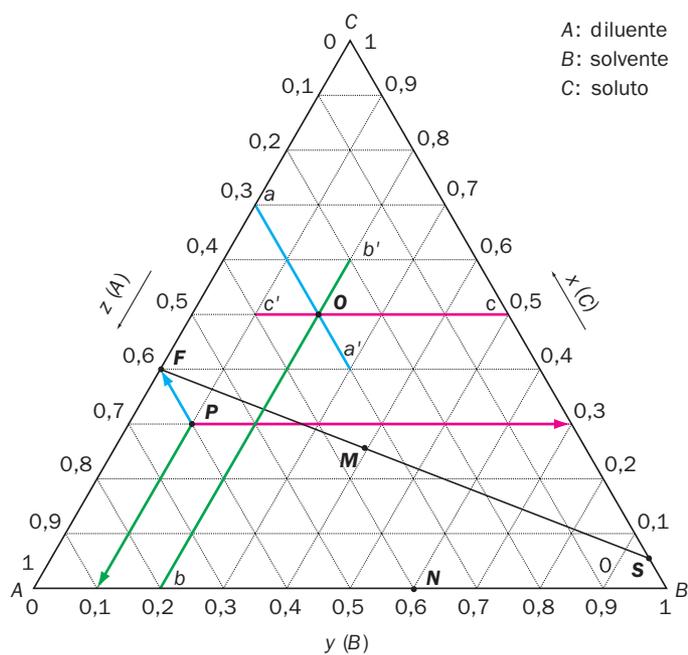


Fig. 1 ▶ Diagramma a triangolo equilatero per sistemi ternari. Le concentrazioni in frazione, da 0 a 1, sono riportate in senso antiorario, così, sul lato orizzontale, la scala è crescente da sinistra verso destra (la lunghezza originale del lato del triangolo è di 200 mm).

Nel diagramma di Fig. 1 le concentrazioni sono riportate con verso antiorario. Sul lato orizzontale è riportata la concentrazione del solvente *B*, su quello obliquo di destra la concentrazione del soluto *C* e su quello obliquo di sinistra quella del diluente *A*.

I punti sui lati rappresentano le miscele binarie, così il punto *N* è rappresentativo di una miscela binaria costituita da *A* e *B*, al 60% di *B* in massa o in moli, a seconda della concentrazione utilizzata.

Letture delle concentrazioni

I punti all'interno del triangolo rappresentano miscele ternarie: così il punto *P* è rappresentativo di una miscela al 60% in *A*, al 10% in *B* e al 30% in *C*. Per la lettura delle concentrazioni si procede tracciando dei vettori a partire dal punto *P* fino a raggiungere il lato su cui è riportata la concentrazione del composto d'interesse, avendo cura che *il vettore sia parallelo al lato opposto al vertice rappresentativo del composto di cui si vuol leggere la concentrazione* (v. Fig. 1). Viceversa, per determinare il punto corrispondente a date concentrazioni, si traccia un segmento a partire dal lato e dal valore della concentrazione di uno dei componenti, avendo cura che sia parallelo al lato opposto al vertice rappresentativo di quel componente e che sia sufficientemente lungo da intersecare gli altri due segmenti che similmente si tracciano a partire dagli altri lati.

Il punto d'intersezione dei tre segmenti è quello corrispondente alla miscela data. Un'opportuna griglia a maglie triangolari, come in figura, può agevolare l'operazione.



Esempio 1

Individuare sul grafico di Fig. 1 il punto rappresentativo di una miscela costituita dal 30% di *A*, 20% di *B* e, ovviamente, $100 - 30 - 20 = 50\%$ di *C*.

Risoluzione

Si traccia il segmento $\overline{aa'}$, a partire dal lato *AC*, in corrispondenza della concentrazione di *A* e parallelo al lato *BC*, opposto al vertice *A*. Si tracciano similmente i segmenti $\overline{bb'}$ e $\overline{cc'}$. Il punto d'incrocio *O* dei tre segmenti rappresenta la miscela data.

Ovviamente, per individuare il punto è sufficiente l'incrocio di due segmenti, però è sempre utile tracciare il terzo segmento per verificare che non si siano commessi errori.

Diagrammi a triangolo rettangolo isoscele

I **diagrammi a triangolo rettangolo isoscele** sono di più facile costruzione ma rendono meno agevole il calcolo grafico del numero degli stadi. Anche in questo caso i vertici sono rappresentativi dei composti puri e i lati delle miscele binarie, ma le scale sono riportate diversamente.

Il triangolo è disposto con un cateto orizzontale e, di conseguenza, con l'altro in verticale. Il vertice dell'angolo retto è assegnato al diluente *A*. I due cateti si utilizzano come una coppia di assi cartesiani e su di essi si riportano le scale della concentrazione del solvente *B* e del soluto *C*, mentre la concentrazione del diluente *A*, che dovrebbe stare sull'ipotenusa, viene solitamente ricavata dalle altre due concentrazioni per complemento a 1 (o a 100, se in percentuale). I punti

N , O e P riportati in Fig. 2 corrispondono alle concentrazioni degli stessi punti nella Fig. 1.

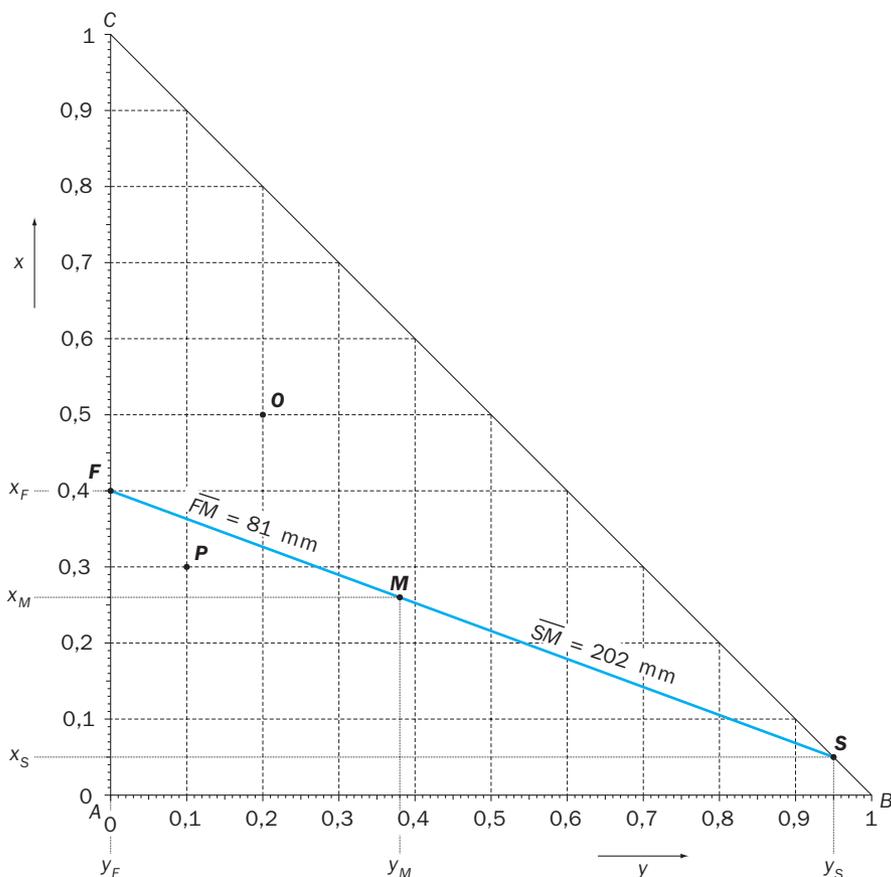


Fig. 2 ▶ Diagramma a triangolo rettangolo isoscele per sistemi ternari. Manca la scala sull'ipotenusa relativa al diluente A, la cui concentrazione si ricava per complemento all'unità o a cento, se la concentrazione è in percentuale (la lunghezza del lato originale del triangolo è di 200 mm). I punti riportati corrispondono a quelli della Fig. 1.

Allineamento delle correnti e regola della leva

Come si è già accennato, anche per i diagrammi di concentrazione a triangolo, sia equilatero sia rettangolo isoscele, valgono le due importanti proprietà:

- la regola dell'allineamento delle correnti formanti una miscela o derivanti da essa;
- la regola della leva.

Le regole permettono di risolvere geometricamente i problemi di bilancio e sono state dimostrate a proposito dell'estrazione solido-liquido (Vol. 3, Cap. 6), a cui si rimanda.

Nell'estrazione, anche in questo caso, la corrente d'alimentazione F si miscela con quella del solvente S e si ottiene una miscela eterogenea M che si separa in un estratto E e in un raffinato R (v. Fig. 3).

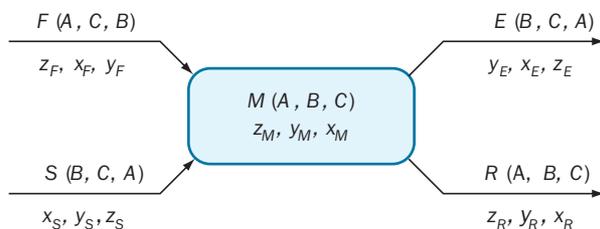


Fig. 3 ▶ Esempificazione dell'operazione d'estrazione liquido-liquido a parziale miscibilità. L'alimentazione F si miscela con il solvente S , si ottiene una miscela eterogenea M che si separa nell'estratto E e nel raffinato R . I tre componenti possono essere potenzialmente presenti anche nelle correnti in ingresso: non è escluso che il solvente possa essere presente nell'alimentazione, mentre, se si utilizza solvente di riciclo, è difficile evitare la presenza, se pur minima, del diluente e del soluto. Nelle correnti in uscita, estratto e raffinato, sono inevitabilmente presenti i tre componenti. Se l'operazione si riferisce ad un unico stadio d'equilibrio, estratto e raffinato saranno tra loro in equilibrio; se si riferisce a un processo a più stadi o differenziale, estratto e raffinato non saranno tra loro in equilibrio, in tal caso le correnti e le relative concentrazioni si riferiscono al processo complessivo.

L'**allineamento delle correnti** sta a significare che se F ed S sono i punti che sul diagramma rappresentano le rispettive correnti entranti F ed S , il punto rappresentativo della corrente miscela M giace, anch'esso, sul segmento che unisce i punti F ed S . La posizione di M deve obbedire alla **regola della leva** che stabilisce un legame tra le portate delle correnti che si uniscono e la loro posizione sul diagramma, funzione della composizione. Per cui si ha:

$$F \cdot \overline{FM} = S \cdot \overline{SM} \quad (2)$$

o anche nella forma

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{SM}}{\overline{FM}} \quad (3)$$

2 BILANCIO DI MASSA

Processi
continui e
discontinui

I processi d'estrazione liquido-liquido possono essere continui o discontinui. I bilanci di massa sviluppati in questa sede riguarderanno il regime stazionario per i processi continui o lo stato iniziale e il finale per i discontinui.

Bilancio
di massa

Il **bilancio di massa**, tenendo presente la rappresentazione del processo di Fig. 3, si può esprimere in un'equazione di bilancio globale e nelle equazioni di bilancio dei singoli componenti:

$$F + S = M = E + R \quad \text{bilancio globale} \quad (4)$$

$$F \cdot x_F + S \cdot x_S = M \cdot x_M = E \cdot x_E + R \cdot x_R \quad \text{bilancio del soluto} \quad (5)$$

$$F \cdot y_F + S \cdot y_S = M \cdot y_M = E \cdot y_E + R \cdot y_R \quad \text{bilancio del solvente} \quad (6)$$

$$F \cdot z_F + S \cdot z_S = M \cdot z_M = E \cdot z_E + R \cdot z_R \quad \text{bilancio del diluente} \quad (7)$$

Delle precedenti quattro equazioni solo tre sono indipendenti dato che c'è una relazione tra le concentrazioni di tutti i componenti essendo costante la somma delle frazioni in massa:

$$x + y + z = 1 \quad (8)$$

Esempio 2

1200 kg/h di una miscela F , costituita da un diluente A e un soluto C , al 40% in massa in C , viene estratta con 800 kg/h di solvente S contenente oltre al solvente puro B anche il 5% in massa di C . Calcolare portata e composizione della miscela risultante M .

Risoluzione

Riportiamo sul diagramma di Fig. 2 i punti corrispondenti ad F ed S . Essendo delle miscele binarie giaceranno rispettivamente sui lati AC e BC . Per l'allineamento delle correnti, il punto miscela M si troverà sul segmento \overline{FS} , per cui si ha:

$$\overline{FM} + \overline{SM} = \overline{FS} \quad (9)$$

Dividendo ambedue i membri dell'equazione per \overline{FM} si ottiene:

$$\frac{\overline{FM}}{\overline{FM}} + \frac{\overline{SM}}{\overline{FM}} = 1 + \frac{\overline{SM}}{\overline{FM}} = \frac{\overline{FS}}{\overline{FM}} \quad (10)$$

$\frac{\overline{FS}}{\overline{FM}}$ si può ricavare misurando il segmento sul grafico e risulta essere pari a 202 mm, mentre il rapporto $\frac{\overline{SM}}{\overline{FM}}$ si può calcolare con la regola della leva. Per la (3) si ha:

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{SM}}{\overline{FM}} = \frac{1200 \text{ kg/h}}{800 \text{ kg/h}} = 1,5$$

Sostituendo i dati ottenuti nella (10) si ha:

$$1 + 1,5 = \frac{202 \text{ mm}}{\overline{FM}}$$

da cui si ottiene

$$\overline{FM} = \frac{202 \text{ mm}}{2,5} = 81 \text{ mm}$$

Riportando sul grafico di Fig. 2 la misura del segmento \overline{FM} è possibile localizzare il punto M e leggerne le concentrazioni che risultano essere:

$$y_M = 0,38 \quad x_M = 0,26$$

La concentrazione di A si ricava per complemento all'unità:

$$z_M = 1 - y_M - x_M = 1 - 0,38 - 0,26 = 0,36$$

La portata della miscela si ricava considerando l'equazione di bilancio globale dell'operazione nella forma:

$$M = F + S = 1200 + 800 = 2000 \text{ kg/h}$$

Il problema, volendo, invece che graficamente, può essere risolto analiticamente. Ricordando che possiamo scrivere un'equazione di bilancio globale e due equazioni per i singoli componenti, dalle (4) ÷ (7) abbiamo:

$$\begin{aligned}
 M &= F + S && \text{bilancio globale} \\
 M \cdot x_M &= F \cdot x_F + S \cdot x_S && \text{bilancio del soluto} \\
 M \cdot y_M &= F \cdot y_F + S \cdot y_S && \text{bilancio del solvente}
 \end{aligned}$$

Da cui si ricava:

$$x_M = \frac{F \cdot x_F + S \cdot x_S}{M} \quad (11)$$

$$y_M = \frac{F \cdot y_F + S \cdot y_S}{M} \quad (12)$$

Sostituendo i dati nelle (11) e (12) si ottiene:

$$x_M = \frac{1200 \cdot 0,40 + 800 \cdot 0,05}{2000} = 0,26$$

$$y_M = \frac{1200 \cdot 0 + 800 \cdot 0,95}{2000} = 0,38$$

Coincidenti con i dati ricavati graficamente.

Quanto visto per i diagrammi a triangolo rettangolo isoscele è altrettanto valido per i diagrammi a triangolo equilatero. I punti F , M ed S relativi all'esempio 2 sono riportati anche sul grafico di Fig. 1. Il lettore può esercitarsi a verificare la regola della leva.

3 EQUILIBRIO TRA DUE FASI TERNARIE

La condizione di equilibrio termodinamico in un sistema bifasico è data dall'eguaglianza dei potenziali chimici dei vari componenti nelle due fasi, oltre che dall'usuale uniformità di temperatura e pressione. Per il soluto dovrà essere:

$$\mu_{CE} = \mu_{CR} \quad (13)$$

Dove μ_{CE} è il potenziale del soluto nell'estratto e μ_{CR} è quello nel raffinato. Per una soluzione reale il potenziale chimico di un generico componente è:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \cdot \ln a_i = \mu_i^* + RT \cdot \ln x_i \cdot \gamma_i \quad (14)$$

Dove μ_i^* è il potenziale chimico del componente allo stato standard, a_i è l'attività, x_i la frazione molare e γ_i il coefficiente d'attività, quest'ultimo funzione anche della composizione. Sostituendo la (14) nella (13), si ha:

$$\mu_{CE}^* + RT \cdot \ln x_{CE} \cdot \gamma_{CE} = \mu_{CR}^* + RT \cdot \ln x_{CR} \cdot \gamma_{CR} \quad (15)$$

Se, come abituale, lo standard per un dato componente è lo stesso per le due fasi, per cui $\mu_{CE}^* = \mu_{CR}^*$, la precedente diventa:

$$x_{CE} \cdot \gamma_{CE} = x_{CR} \cdot \gamma_{CR} \quad (16)$$

Solo a basse concentrazioni del soluto e alla stessa temperatura i coefficienti d'attività nelle due fasi si possono ritenere costanti e dalla (16) si ha

$$\frac{x_{CE}}{x_{CR}} = \frac{\gamma_{CR}}{\gamma_{CE}} = K \quad (17)$$

Ripartizione:
legge di Nernst,
costante
e coefficiente

dove K è detta **costante di ripartizione**.

La (17) esprime la *legge di ripartizione di Nernst* ed è valida per soluzioni diluite in assenza di fenomeni di associazione o dissociazione del soluto nelle due fasi. Più in generale il rapporto tra le concentrazioni del soluto nelle due fasi definisce il **coefficiente di ripartizione**, K_r , che varia, oltre che con la temperatura, anche con le concentrazioni.

$$K_r = \frac{x_E}{x_R} \quad (18)$$

Dove x_E e x_R sono generalmente espresse come frazioni in massa, specie se non avvengono reazioni chimiche.

Selettività
del solvente

A causa della parziale miscibilità, l'estrazione del soluto è in concorrenza con quella del diluente, dato che entrambi possono disciogliersi nella fase del solvente. Si definisce, così, la **selettività σ del solvente** come il rapporto del coefficiente di ripartizione del soluto con quello del diluente:

$$\sigma = \frac{(K_r)_C}{(K_r)_A} = \frac{\frac{x_E}{x_R}}{\frac{z_E}{z_R}} = \frac{x_E}{x_R} \cdot \frac{z_R}{z_E} \quad (19)$$

Deve essere
sempre $\sigma > 1$

È possibile effettuare l'estrazione anche con $K_r < 1$: sarà sufficiente utilizzare più solvente. È invece strettamente necessario che la selettività resti ampiamente sopra l'unità. Se $\sigma < 1$, nel solvente si trasferirebbe preferibilmente il diluente rispetto al soluto, con il risultato di un estratto più ricco in diluente che in soluto!

Esempio 3

L'estrazione trova spesso applicazione per il recupero di composti organici da soluzioni acquose, specie se più altobollenti dell'acqua. In quest'ultimo caso la distillazione sarebbe del tutto energeticamente svantaggiata in quanto l'acqua costituirebbe il prodotto di testa, quindi da trasformare in vapore. Per verificare la fattibilità d'estrarre l'acido propionico dalle sue soluzioni acquose con cicloesano, si vuole calcolare la selettività del solvente a partire dai dati d'equilibrio riportati in Tab. 1.

N	FASE ACQUOSA (% IN MASSA)			FASE ORGANICA (% IN MASSA)		
	Ac. PROPIONICO	ACQUA	CICLOESANOLO	Ac. PROPIONICO	ACQUA	CICLOESANOLO
1	2,83	95,09	2,08	8,76	9,14	82,1
2	5,85	91,9	2,25	15,39	11,03	73,58
3	9,01	88,35	2,64	22,34	14,35	63,31
4	11,13	85,84	3,03	26,44	17,68	55,88
5	13,66	82,65	3,69	30,24	23,36	46,4

Tab. 1 ► Composizione di alcune soluzioni in equilibrio (*soluzioni coniugate*) per il sistema acido propionico-acqua-cicloesano a 25 °C.

Risoluzione

La selettività σ è definita dalla (19) come il rapporto del coefficiente di ripartizione del soluto e quello del diluente. Quindi basta calcolare i due coefficienti di ripartizione e farne il rapporto:

$$(K_r)_C = \frac{X_E}{X_R} \quad (K_r)_A = \frac{Z_E}{Z_R} \quad \sigma = \frac{(K_r)_C}{(K_r)_A}$$

Nel nostro caso la fase acquosa costituisce il raffinato e l'organica l'estratto, per cui l'acido propionico è il soluto C (x) e l'acqua è il diluente A (z), mentre il solvente B (y) è cicloesano. Quindi i coefficienti di ripartizione sono:

$$(K_r)_C = \frac{(ac. \text{ propionico})_{org}}{(ac. \text{ propionico})_{aq}} \quad (K_r)_A = \frac{(acqua)_{org}}{(acqua)_{aq}}$$

Applicando le formule ai dati di Tab. 1 si ottengono i risultati riassunti in Tab. 2.

N	$(K_r)_C$	$(K_r)_A$	σ
1	3,095	0,09612	32,2
2	2,631	0,1200	21,9
3	2,479	0,1624	15,3
4	2,376	0,2060	11,5
5	2,214	0,2826	7,83

Tab. 2 ► Coefficienti di ripartizione e selettività del solvente nell'ipotesi che la fase acquosa costituisca il raffinato e l'organica l'estratto.

Come si vede dai dati di Tab. 2, nel caso dell'esempio 3, la selettività è nettamente superiore all'unità e l'estrazione risulta possibile, specie alle basse concentrazioni di soluto. Anche il coefficiente di ripartizione del soluto, $(K_r)_C$, è superiore all'unità, per cui la concentrazione d'equilibrio è maggiore nell'estratto che nel raffinato, di conseguenza l'estrazione è favorita.

esempio 4

Con i dati di Tab. 1 calcolare la selettività del solvente nell'ipotesi che si voglia estrarre con acqua l'acido propionico da una sua soluzione in cicloesano.

Risoluzione

Si procede come nell'esempio precedente, con la differenza che in questo caso è la fase acquosa a costituire l'estratto mentre l'organica è il raffinato, per cui l'acido propionico è sempre il soluto C (x), mentre il cicloesano è il diluente A (z) e l'acqua è il solvente B (y). Quindi i coefficienti di ripartizione sono:

$$(K_r)_C = \frac{(ac. \text{ propionico})_{aq}}{(ac. \text{ propionico})_{org}} \quad (K_r)_A = \frac{(cicloesano)_{aq}}{(cicloesano)_{org}}$$

Operando come in precedenza si ottengono i dati riassunti in Tab. 3. ►

N	$(K_R)_C$	$(K_R)_A$	σ
1	0,3231	0,02533	12,8
2	0,3801	0,03058	12,4
3	0,4033	0,04170	9,67
4	0,4210	0,05422	7,76
5	0,4517	0,07953	5,68

Tab. 3 ► Coefficienti di ripartizione e selettività del solvente nell'ipotesi che la fase acquosa costituisca l'estratto e l'organica il raffinato.

Come si vede dai dati della Tab. 3, anche in questo caso, la selettività è nettamente superiore all'unità e l'estrazione risulta possibile, di più alle basse concentrazioni di soluto.

Se consideriamo, però, il coefficiente di ripartizione del soluto, $(K_R)_C$, notiamo che comunque è inferiore all'unità, per cui la concentrazione d'equilibrio è maggiore nel raffinato; il coefficiente di ripartizione del diluente, $(K_R)_A$, è, però, molto più basso, quindi l'estrazione è possibile, certo con un elevato rapporto solvente/alimentazione e un elevato numero di stadi.

Non sempre la selettività è maggiore dell'unità in ambedue i casi. Non è infrequente che lo sia solo in un caso, allora le sostanze che costituiscono solvente e diluente restano definite e non possono scambiarsi di ruolo. C'è da sottolineare come l'analisi della selettività risulti particolarmente importante quando i componenti sono più di tre, specie quando bisogna discriminare tra più soluti.

La temperatura
influenza
la lacuna
di miscibilità

La parziale miscibilità tra i vari componenti può presentarsi secondo diversi casi. Il più comune è che solvente e diluente siano parzialmente miscibili, mentre il soluto è completamente miscibile sia con il solvente sia con il diluente. La solubilità è influenzata dalla temperatura e di solito aumenta al suo aumentare, anche se esistono casi in cui è possibile l'inverso. Così al crescere della temperatura spesso diminuisce la lacuna di miscibilità e l'estrazione si presenta più difficoltosa (v. Fig. 4).

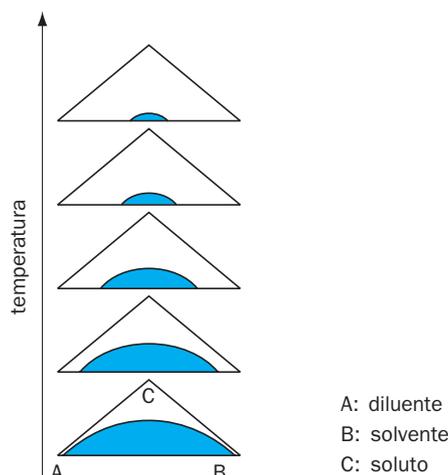


Fig. 4 ► Diagrammi ternari a diverse temperature per il caso di parziale miscibilità tra solvente e diluente e completa miscibilità con il soluto. La zona bifasica è indicata in colore e si restringe all'aumentare della temperatura.

Alcuni casi di miscibilità e di influenza della temperatura

Oltre al caso sopracitato, alquanto ricorrente nella pratica estrattiva, ce ne possono essere anche degli altri, come illustrato in Fig. 5. Inoltre l'effetto della temperatura può essere tale da far diventare miscibili ad alta temperatura sostanze che a bassa temperatura lo sono solo parzialmente (ricordiamo che l'effetto della temperatura potrebbe essere anche opposto).

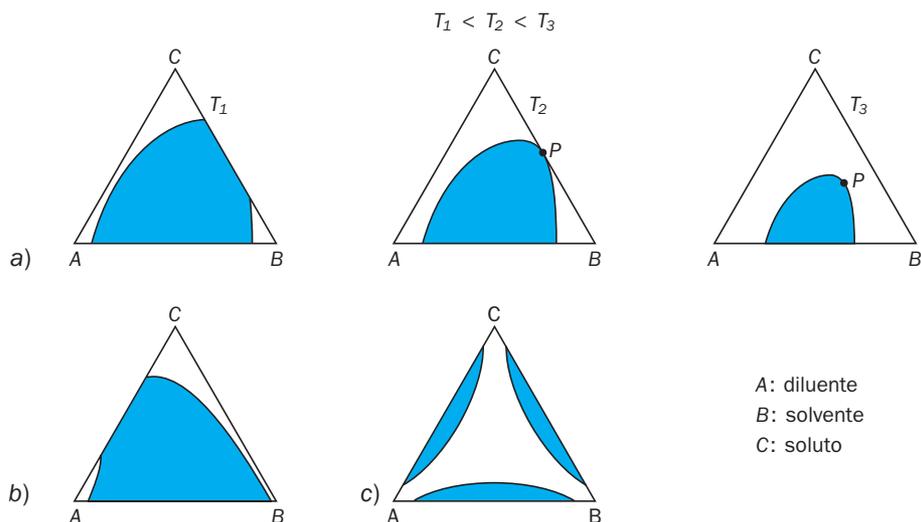


Fig. 5 ▶ Diagrammi ternari a temperatura costante. a) A bassa temperatura (T_1) la miscibilità è completa solo tra diluente e soluto mentre è parziale tra diluente e solvente e tra solvente e soluto; a temperatura più elevata (T_2) si è in un caso limite: solvente e soluto sono ancora parzialmente miscibili ma la lacuna di miscibilità si è ridotta a un punto (P); a più alta temperatura (T_3) la miscibilità tra solvente e soluto è totale mentre resta parziale tra diluente e solvente. b) Esempio di miscibilità completa tra solvente e soluto, parziale tra diluente e solvente e tra diluente e soluto. c) Caso di miscibilità parziale tra tutti e tre i componenti.

Facendo riferimento al caso di parziale miscibilità tra solvente e diluente e completa miscibilità del soluto, il diagramma d'equilibrio si presenta come in Fig. 6.

La curva di solubilità $DP_C G$ delimita la zona bifasica, al di sotto della curva, da quella monofasica, al di sopra. È costituita da due rami: il tratto DP_C è il **ramo dei raffinati**, il tratto $P_C G$ è il **ramo degli estratti**.

Tutti i punti che cadono sotto la curva rappresentano miscele eterogenee bifasiche; così, p.e., il miscuglio M_1 è costituita da due soluzioni omogenee in equilibrio tra loro R_1 ed E_1 , dette **soluzioni coniugate**, i cui punti rappresentativi si trovano rispettivamente sul ramo dei raffinati e su quello degli estratti. La retta che unisce i due punti è detta **retta di coniugazione**. Per la regola dell'allineamento delle correnti, tutti i miscugli che giacciono sulla medesima retta di coniugazione formano le medesime soluzioni coniugate ma in diverso rapporto, secondo la regola della leva.

Inoltre, per ogni punto rappresentativo della miscela bifasica passa una retta di coniugazione che unisce il punto miscela a quelli delle due fasi omogenee in equilibrio tra loro e che si trovano sui due rami della curva di solubilità, detta per questo **curva binodale**.

Le rette di coniugazione non sono di solito parallele tra loro, ma presentano un'inclinazione variabile che tipicamente si accentua all'aumentare della concen-

Ramo dei raffinati e degli estratti

Soluzioni coniugate e rette di coniugazione

Curva binodale e punto critico di miscibilità

trazione del soluto. Se il coefficiente di ripartizione è maggiore dell'unità, la concentrazione d'equilibrio del soluto nell'estratto è superiore a quella nel raffinato e l'inclinazione è come quella di Fig. 6.

Nel nostro caso, di parziale miscibilità solo tra due componenti, all'aumentare della concentrazione del soluto, la distanza tra estratti e raffinati diminuisce fino ad arrivare ad un punto, detto **punto critico di miscibilità** o **punto doppio** o, anche, **punto piatto** (P_C), in cui le due fasi coincidono e al di là del quale cessa la zona di immiscibilità.

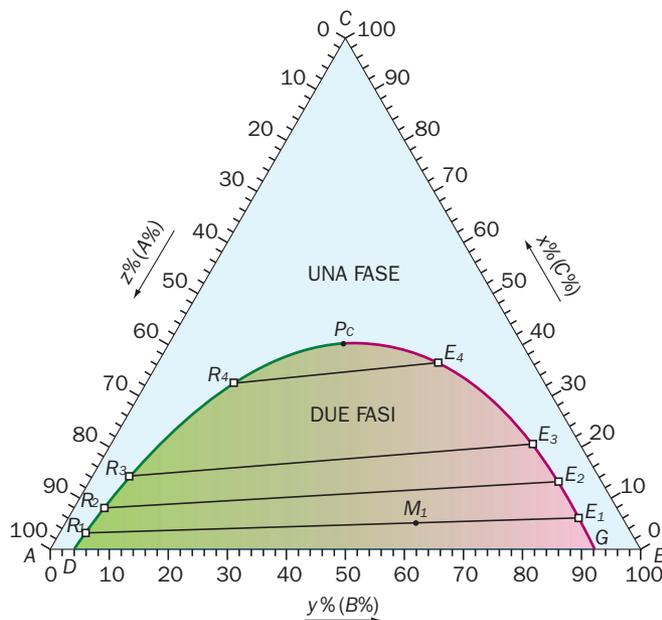


Fig. 6 ▶ Diagramma ternario a triangolo equilatero a temperatura costante per un soluto completamente miscibile con diluente e solvente, mentre questi ultimi lo sono solo parzialmente. DP_CG : curva binodale; P_C : punto critico di solubilità; $R_1E_1 + R_4E_4$: rette di coniugazione. M_1 è un miscuglio eterogeneo costituito da fasi, E_1 e R_1 , in equilibrio tra loro.

Soluzioni coniugate: metodo della curva di coniugazione

La disponibilità dei dati sperimentali dipende dalle tecniche analitiche disponibili per quel sistema ternario. Tipicamente si trovano un buon numero di dati di solubilità per la curva binodale ma un numero più ridotto di dati per le soluzioni coniugate e per la retta di coniugazione. Per utilizzare i diagrammi c'è, però, l'esigenza di poter tracciare le rette di coniugazione per le concentrazioni di interesse, in modo da poter risalire dalla composizione, p.e., di un raffinato a quella dell'estratto con cui è in equilibrio, o viceversa. Un metodo, soprattutto indicato per i diagrammi a triangolo equilatero, è quello della **curva di coniugazione** o **asse del sistema** che si costruisce tracciando delle rette parallele a due lati del triangolo partendo dalle estremità delle rette di coniugazione note. Così, partendo da un punto della curva binodale e tracciando la parallela a un lato si incrocia la curva di coniugazione e dall'incrocio con un'altra parallela si individua sul braccio opposto della curva binodale la soluzione coniugata (v. Fig. 7). Se invece si dispone di un numero sufficientemente elevato di rette coniugate si può ricorrere con buona

approssimazione all'interpolazione con le rette più prossime evitando costruzioni laboriose.

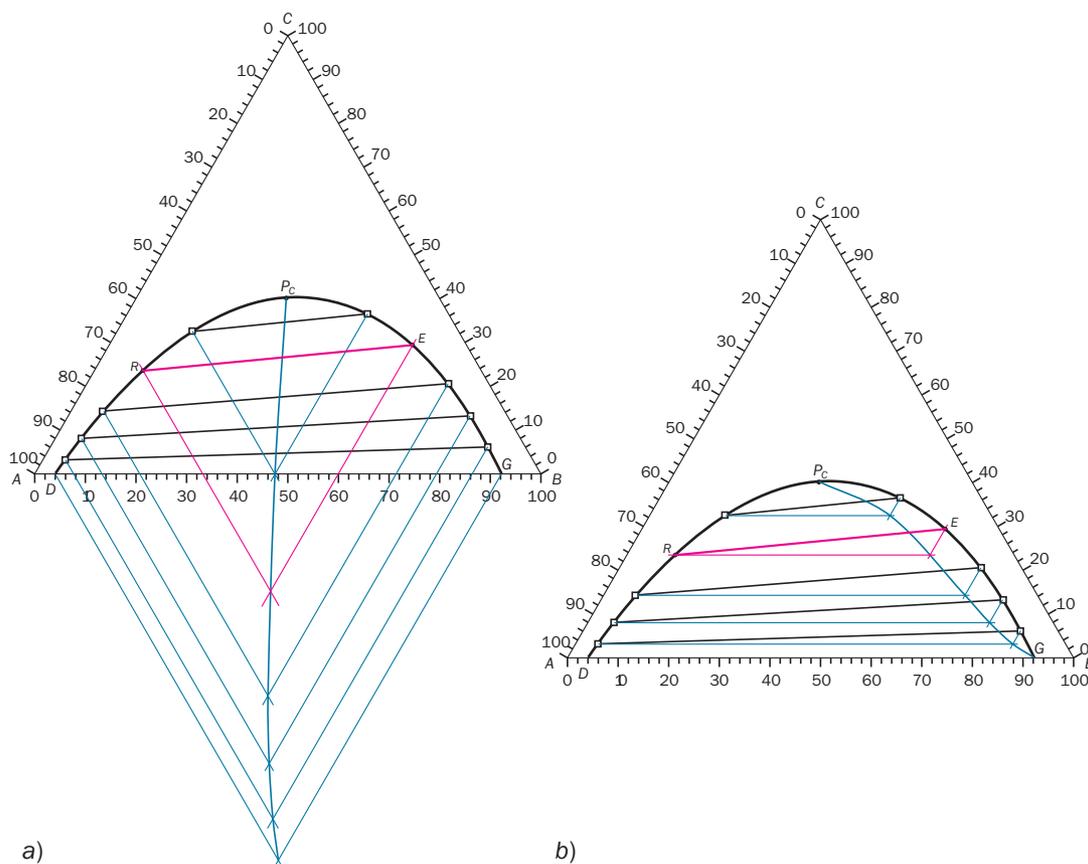


Fig. 7 ▶ Metodi per tracciare la curva di coniugazione nei diagrammi a triangolo equilatero. a) Dalle estremità delle rette di coniugazione note, sulla curva binodale, si tracciano delle parallele ai lati obliqui, come in figura. Si traccia una linea che passa dal punto critico e dagli incroci delle parallele ai lati. La linea costituisce la curva di coniugazione voluta. Se si vuole conoscere la soluzione coniugata del raffinato R (in rosso), si traccia, a partire da R , la parallela al lato BC , fino ad incrociare la curva di coniugazione. Dall'incrocio si traccia la parallela all'altro lato fino ad incrociare la curva binodale. Si individua così l'estratto E , in equilibrio con R . Si può tracciare ora la nuova retta di coniugazione e procedere con i calcoli di bilancio, localizzando il punto miscela ed applicando la regola della leva. b) Si opera sostanzialmente come in (a) con l'unica differenza che la linea tracciata a partire dal braccio dei raffinati è parallela al lato orizzontale del diagramma. Con questo metodo la curva di coniugazione è interna al triangolo. Il diagramma risulta più compatto ma la costruzione è meno accurata e più affollata che in (a), che, però richiede più spazio, quasi il doppio in altezza.

Curva di ripartizione e costruzione delle rette di coniugazione

La composizione delle soluzioni coniugate permette di calcolare, secondo la (18) e la (19), il coefficiente di ripartizione e la selettività e di tracciare, unitamente alla composizione del punto critico, la **curva di ripartizione**, un grafico, simile al diagramma di arricchimento della distillazione, in cui si riporta sull'asse orizzontale la concentrazione d'equilibrio del soluto nel raffinato (x_R) e sull'asse verticale quella del soluto nell'estratto (x_E). Tracciando anche la bisettrice degli assi avremo che, se $x_E > x_R$ (quindi $K_r > 1$), la curva si collocherà al disopra della

bisettrice, nel caso opposto si collocherà al disotto, il punto critico sarà sempre sulla bisettrice. Come si può vedere in Fig. 8, è possibile utilizzare la curva di ripartizione per tracciare le rette di coniugazione come pure utilizzare queste ultime per costruire la curva di ripartizione. Il metodo è particolarmente indicato con diagrammi a triangolo rettangolo con cui è possibile utilizzare le stesse scale della curva di ripartizione (v. Fig. 8).

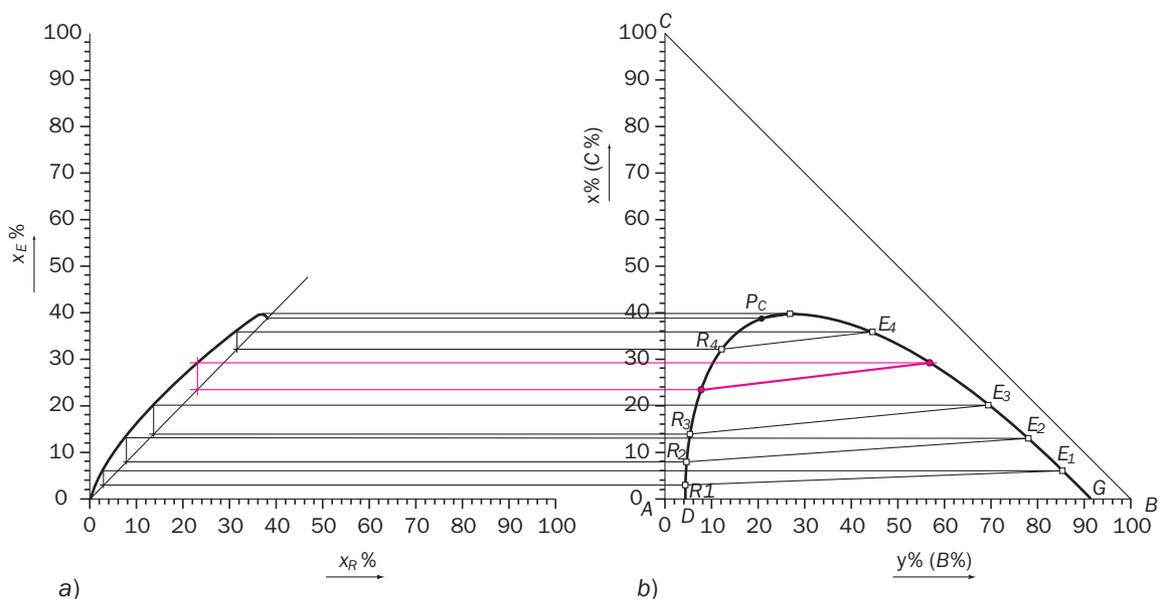


Fig. 8 ▶ Curva di ripartizione e diagramma a triangolo rettangolo isoscele. I dati d'equilibrio sono gli stessi dei precedenti diagrammi a triangolo equilatero (Fig. 6, Fig. 7). In evidenza la nuova retta di coniugazione costruita utilizzando la curva di ripartizione. a) Curva di ripartizione costruita utilizzando i dati delle rette di coniugazione, il punto critico e il punto di massimo della curva binodale. b) Diagramma ternario a temperatura costante per un soluto completamente miscibile con diluente e solvente, mentre questi ultimi lo sono solo parzialmente. DP_CG : curva binodale; P_C : punto critico; $R_1E_1 + R_4E_4$: rette di coniugazione date.

La curva di ripartizione si può anche costruire a partire dal diagramma d'equilibrio del sistema, rettangolo isoscele o equilatero che sia, su cui sono riportate le rette di coniugazione. Come in Fig. 8, si costruisce il diagramma di ripartizione, completo di bisettrice, opportunamente allineato al diagramma d'equilibrio del sistema e avendo cura che le scale sugli assi corrispondano a quella del soluto nel diagramma del sistema. Per ogni retta di coniugazione, si riporta la concentrazione del soluto nel raffinato sulla bisettrice, quindi, dal punto d'incrocio ottenuto, si traccia un segmento verticale fino ad incontrare il segmento orizzontale corrispondente alla concentrazione del soluto nell'estratto. Il punto d'incrocio così ottenuto è un punto della curva di ripartizione. La costruzione si completa riportando sulla bisettrice il punto corrispondente al punto critico e il punto di massimo della curva binodale che facilita l'individuazione del punto di massimo della curva di ripartizione.

4 ESTRAZIONE A STADIO SINGOLO

Nel dimensionamento dei processi d'estrazione liquido-liquido a parziale miscibilità è prevalente il ricorso alla risoluzione grafica visto che la relazione d'equilibrio, data dalle rette di coniugazione, si ricava spesso graficamente, per cui daremo più risalto alle risoluzioni grafiche. Disponendo dei coefficienti di ripartizione è possibile anche la risoluzione analitica, similmente a quanto visto con gli altri processi d'estrazione, specie quelli solido-liquido (v. Vol. 3, Cap. 6). Ricordiamo che ormai, a livello industriale e, spesso, di ricerca, la risoluzione di tali problemi, tipici di tutte le operazioni unitarie, si affronta con specifici programmi di simulazione.

Nell'estrazione a stadio singolo alimentazione e solvente sono messi in intimo contatto fino al raggiungimento dell'equilibrio di ripartizione e, quindi, separati in raffinato ed estratto (v. Fig. 3). Gli eventuali effetti termici generati dalle variazioni di concentrazione che si producono con il processo di separazione per la non idealità delle soluzioni sono spesso trascurabili. In questa sede si riterrà che le variazioni di concentrazione non producano effetti termici, per cui la temperatura, e anche la pressione, non sono delle variabili operative ma dei parametri costanti che caratterizzano i diagrammi d'equilibrio.

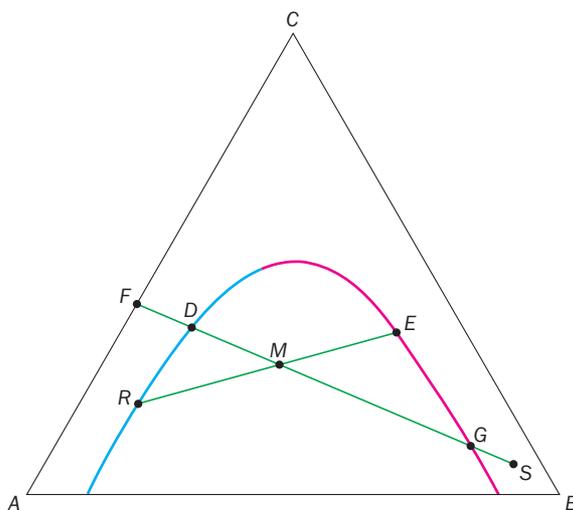


Fig. 9 ► Costruzione grafica per l'estrazione a singolo stadio con solvente e diluente parzialmente miscibili. L'alimentazione F , priva di solvente è trattata con il solvente S , impuro di soluto e diluente. Si ottiene il miscuglio M che si separa nel raffinato R e nell'estratto E , secondo la retta di coniugazione passante per M . La miscela D esprime la minima quantità di solvente, in rapporto a F , per avere due fasi. Similmente G esprime la quantità massima di solvente.

In Fig. 9 è riportata la costruzione grafica per l'estrazione a singolo stadio. Si è ipotizzato un'alimentazione F costituita solo da soluto e diluente, per cui il suo punto rappresentativo si colloca sul lato AC del diagramma triangolare, e un solvente S impuro di piccole quantità di soluto e di diluente, per cui il suo punto rappresentativo si colloca all'interno del diagramma triangolare. Il punto rappresentativo della miscela eterogenea M giace, per l'allineamento delle correnti, sul segmento \overline{FS} e deve obbligatoriamente cadere all'interno della lacuna di miscibilità. In caso contrario l'e-

strazione, non formandosi le due fasi, non sarebbe possibile. Per questo motivo i punti D e G rappresentano le condizioni limite per la formazione di due fasi.

Il punto D corrisponde alla minima quantità di solvente, il punto G alla massima. Al di fuori di questi valori si forma una sola fase e non si ha estrazione.

La miscela M è costituita da due fasi: l'estratto E ed il raffinato R , i cui punti rappresentativi, una volta raggiunto l'equilibrio, si trovano sulla curva binodale in corrispondenza della retta di coniugazione passante per M . Oltre che analiticamente, il bilancio di materia è possibile anche applicando la regola della leva.

Esempio 5

300 kg di una miscela, al 40 % in massa di un soluto C in un diluente A , sono estratti con un solvente contenente il 5 % di soluto e il 5 % di diluente. Si opera in uno stadio con un rapporto solvente/alimentazione pari a 5 volte quello minimo. La curva d'equilibrio alla temperatura d'esercizio corrisponde a quella di Fig. 6.

Calcolare la quantità di solvente utilizzato, massa e composizione del raffinato e dell'estratto ottenuti.

Risoluzione

In Fig. 10 è riportato il diagramma d'equilibrio dove si sono localizzati i punti F ed S rappresentativi delle composizioni di alimentazione e solvente. Il punto D sul segmento FS è rappresentativo della miscela corrispondente al rapporto minimo solvente/alimentazione

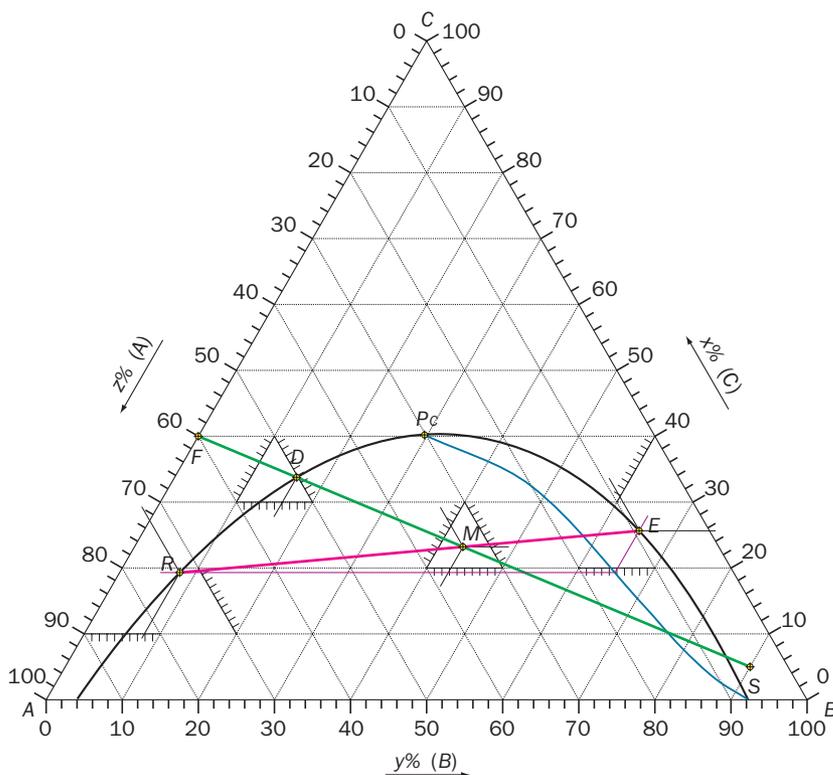


Fig. 10 ▶ Diagramma ternario relativo all'esempio 5. La curva binodale e la curva di coniugazione corrispondono a quelle della Fig. 7b. Individuato il punto M , rappresentativo del miscuglio d'estrazione, si traccia la retta di coniugazione passante per M e si individuano i punti E e R , rappresentativi di estratto e raffinato. D individua il rapporto minimo tra solvente e alimentazione. Sono riportate delle graduazioni interne per ricavare facilmente le concentrazioni dei punti individuati (la lunghezza originale del lato del triangolo è di 200 mm). ▶

Il segmento \overline{DF} misura 28 mm e il segmento \overline{DS} 129 mm, per cui il rapporto minimo solvente/alimentazione risulta:

$$\left(\frac{S}{F}\right)_{\min} = \frac{\overline{DF}}{\overline{DS}} = \frac{28\text{ mm}}{129\text{ mm}} = 0,217$$

Quindi il rapporto effettivo è:

$$\left(\frac{S}{F}\right)_{\text{eff}} = 5 \cdot \left(\frac{S}{F}\right)_{\min} = 5 \cdot 0,217 = 1,085$$

Il solvente da utilizzare ammonta a:

$$S = \left(\frac{S}{F}\right)_{\text{eff}} \cdot F = 1,085 \cdot 300 \text{ kg} = 326 \text{ kg}$$

Per localizzare il punto miscela si tiene presente che $\overline{FS} = 157$ mm e che, per la regola della leva è

$$\left(\frac{S}{F}\right)_{\text{eff}} = \frac{\overline{FM}}{\overline{SM}} = 1,085$$

Poi si opera come nell'esempio 2 tenendo presente che $\overline{FS} = \overline{SM} + \overline{FM}$. Quindi dividendo l'espressione per \overline{SM} si ha:

$$\frac{\overline{FS}}{\overline{SM}} = \frac{\overline{SM}}{\overline{SM}} + \frac{\overline{FM}}{\overline{SM}} = 1 + 1,085 = 2,085$$

Da cui si ottiene:

$$\overline{SM} = \frac{\overline{FS}}{2,085} = \frac{157 \text{ mm}}{2,085} = 75,3 \approx 75,5 \text{ mm}$$

Possiamo ora localizzare sul diagramma il punto M , rappresentativo del miscuglio d'estrazione. Per individuare l'estratto ed il raffinato presenti in M è necessario tracciare la retta di coniugazione passante per il suo punto rappresentativo. Si è utilizzato il metodo della curva di coniugazione tracciata come in Fig. 7b. Si procede per tentativi tracciando i segmenti di costruzione che si incrociano sulla curva di coniugazione fino ad individuare la retta di coniugazione che passa per M (*invitiamo lo studente ad applicare il metodo di Fig. 7a e a confrontare i risultati*).

Nell'esempio, la retta di coniugazione così trovata permette di individuare i punti R ed E , rappresentativi rispettivamente del raffinato e dell'estratto, la cui composizione, letta sul diagramma risulta essere:

- R : $x_R\% = 19\%$; $y_R\% = 8\%$; $z_R\% = 73\%$
- E : $x_E\% = 26\%$; $y_E\% = 65\%$; $z_E\% = 9\%$

Per calcolare l'ammontare di estratto e raffinato è sufficiente applicare la regola della leva. Dal diagramma di Fig. 10 si ricava:

$$\overline{RM} = 74,5 \text{ mm} \quad \overline{EM} = 46,5 \text{ mm}$$

Applicando, quindi, la regola della leva si ha:

$$\frac{E}{R} = \frac{\overline{RM}}{\overline{EM}} = \frac{74,5 \text{ mm}}{46,5 \text{ mm}} = 1,60$$

Facendo il bilancio di massa tra miscela, raffinato ed estratto si ha:

$$M = E + R$$

e dividendo ambedue i membri per R si ottiene

$$\frac{M}{R} = \frac{E}{R} + \frac{R}{R} = 1,60 + 1 = 2,60$$

Tenendo presente che $M = F + S = 300 + 326 = 626$ kg, si ha:

$$R = \frac{M}{2,60} = \frac{626 \text{ kg}}{2,60} = 241 \text{ kg}$$

Ed infine:

$$E = M - R = 626 \text{ kg} - 241 \text{ kg} = 385 \text{ kg}$$

4.1 Resa d'estrazione

La **resa d'estrazione** è data dalla frazione di soluto che si riesce ad estrarre rispetto alla quantità di soluto presente nell'alimentazione. In forma percentuale è data dalla formula:

$$\varepsilon\% = \frac{F \cdot x_F - R \cdot x_R}{F \cdot x_F} \cdot 100 \quad (20)$$

Al numeratore la differenza tra il soluto presente nell'alimentazione e quello che resta nel residuo dà il soluto estratto.

esempio 6

Calcolare la resa per l'estrazione dell'esempio 5.

Risoluzione

Sostituendo i dati dell'esempio precedente nella (20) risulta:

$$\varepsilon\% = \frac{F \cdot x_F - R \cdot x_R}{F \cdot x_F} \cdot 100 = \frac{300 \text{ kg} \cdot 0,40 - 241 \text{ kg} \cdot 0,19}{300 \text{ kg} \cdot 0,40} \cdot 100 = 62\%$$

Come si è visto il calcolo della resa *a posteriori*, conoscendo portata e composizione del raffinato ottenuto, non presenta particolari difficoltà. Il calcolo della resa *a priori*, cioè ignorando portata e composizione del raffinato da ricavare, è più complesso. Lo illustreremo con l'esempio seguente.

Esempio 7

Sempre per l'estrazione dell'esempio 5 si vuole calcolare la composizione del raffinato finale se si vuole estrarre l'80 % del soluto presente nell'alimentazione ($F = 300$ kg, $x_F = 0,40$, $y_F = 0$, $z_F = 0,60$).

Risoluzione

L'alimentazione è costituita da $300 \cdot 0,40 = 120$ kg di soluto e $300 \cdot 0,60 = 180$ kg di diluente. Se vogliamo estrarre l'80% di soluto, nel raffinato debbono restare:

$$120 \text{ (kg)} \cdot (1 - 0,8) = 24 \text{ kg}$$

Se il raffinato fosse completamente privo di soluto il suo punto rappresentativo giacerebbe sul lato \overline{AC} del diagramma e la sua composizione sarebbe:

$$x_R^d = \frac{24 \text{ kg}}{24 \text{ kg} + 180 \text{ kg}} = 0,118$$

Dove con x_R^d si è indicata la concentrazione del soluto in R^d , il raffinato *desolvato*. Per arrivare al raffinato sulla curva binodale, prima si riporta x_R^d sul lato \overline{AC} del diagramma e poi si unisce con una retta il vertice B con il punto R^d . L'incrocio della retta con il ramo dei raffinati della curva binodale dà il raffinato effettivo R (v. Fig. 11), la cui composizione risulta: $x_R\% = 11,1\%$; $y_R\% = 5,7\%$; $z_R\% = 83,2\%$.

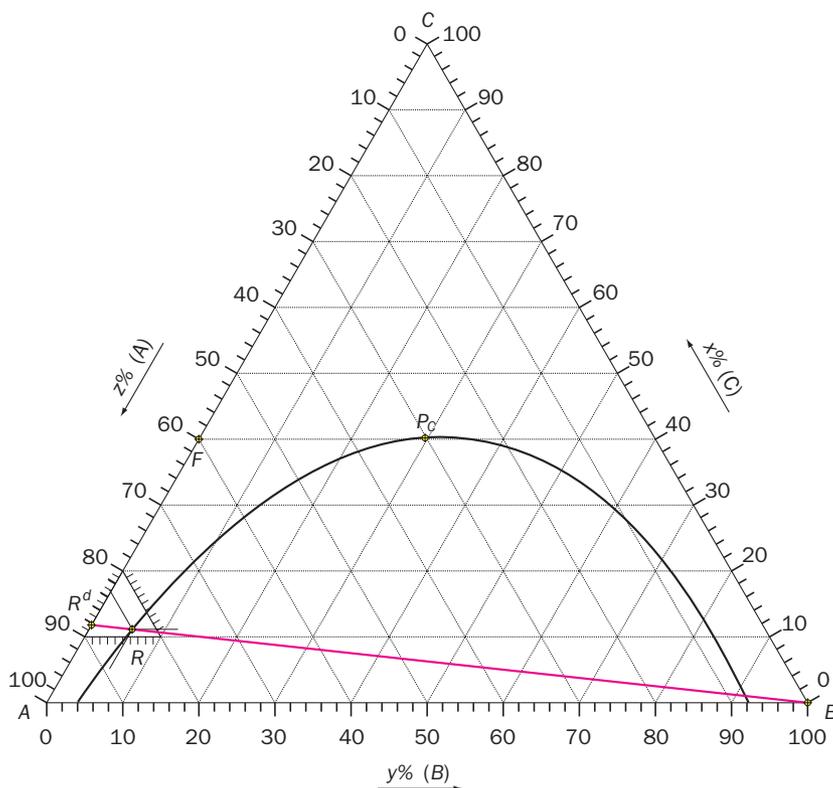


Fig. 11 ► Costruzione dell'esempio 7 per collegare il raffinato desolvato (R^d) e il raffinato (R).

Miscele desolvate

Le miscele lungo la retta BR^d di Fig. 11 hanno la proprietà di mantenere costante il rapporto soluto/diluente (C/A) al variare del solvente B . La costruzione permette di ricavare facilmente miscele “desolvate” dalle miscele ternarie e, viceversa, convertire le miscele binarie nelle equivalenti ternarie.

5 ESTRAZIONE A STADI MULTIPLI A CORRENTI INCROCIATE

In Fig. 12 è riportata la disposizione delle correnti e la simbologia delle concentrazioni. Essendoci parziale miscibilità, la portata della corrente di diluente non è più costante, al contrario di quanto visto nell'ipotesi di perfetta immiscibilità.

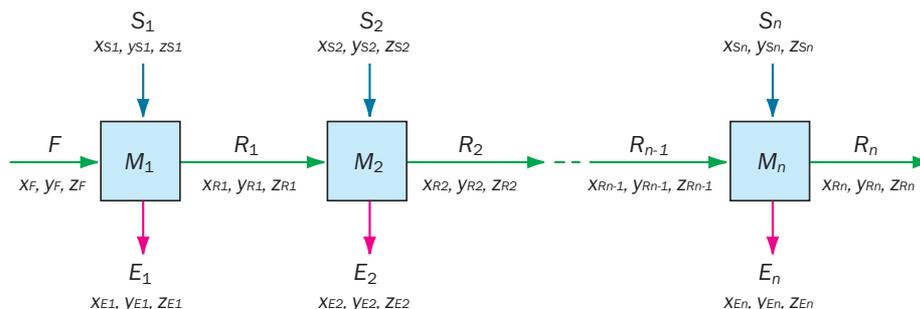


Fig. 12 ▶ Correnti e concentrazioni nell'estrazione a correnti incrociate con parziale miscibilità. La corrente del diluente nei raffinati diminuisce con il progredire degli stadi per la parziale solubilità nel solvente.

Per il calcolo grafico del numero degli stadi teorici si opera come nel singolo stadio, ripetendo la procedura fino a raggiungere la voluta concentrazione del raffinato finale, considerando che il raffinato uscente da uno stadio costituisce l'alimentazione per il successivo (v. Fig. 13).

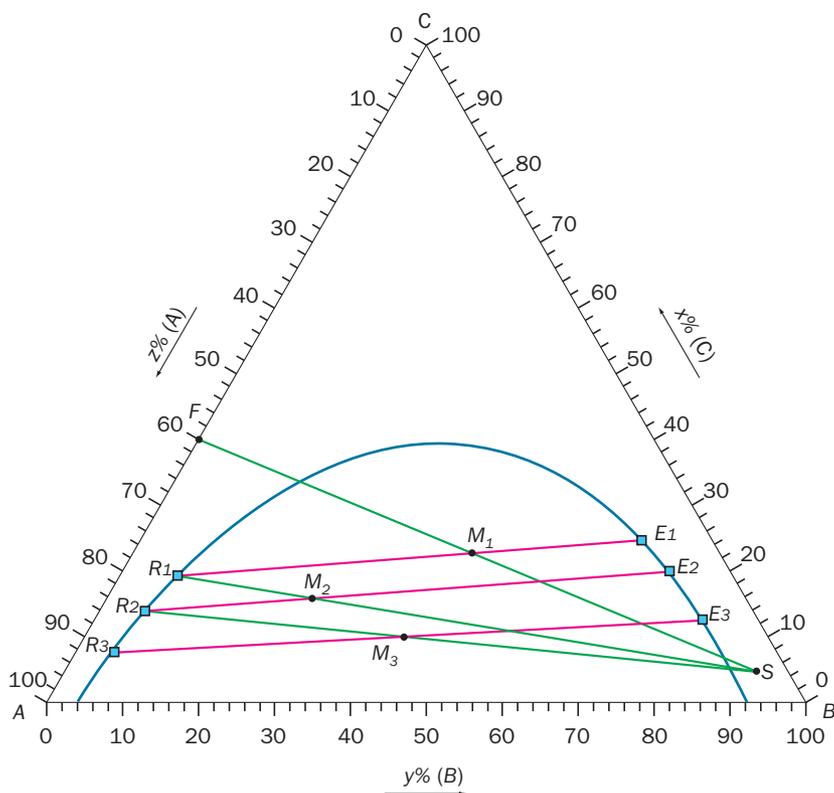


Fig. 13 ▶ Costruzione grafica per l'estrazione a stadi multipli a correnti incrociate (si è ipotizzato per il solvente una composizione identica in tutti gli stadi).

Noti portata e composizione di F ed S , se ne localizzano i punti rappresentativi, quindi si trova M_1 , poi si traccia la retta coniugata passante per M_1 . Ciò permette di individuare all'incrocio con la curva binodale il raffinato R_1 e l'estratto E_1 .

R_1 costituisce l'alimentazione per il 2° stadio, per cui si traccia la congiungente con S e su di essa si localizza M_2 .

Quindi si ripete la procedura tracciando la retta coniugata passante per M_2 e che permette di individuare R_2 ed E_2 .

Si continua ripetendo i passi precedenti fino a raggiungere la concentrazione voluta nel raffinato finale o fino al numero di stadi presenti. In Fig. 13 sono rappresentati 3 stadi.

6 ESTRAZIONE A STADI MULTIPLI IN CONTROCORRENTE

La disposizione delle correnti e la simbologia delle concentrazioni è riportata in Fig. 14. A causa della parziale miscibilità tra solvente e diluente, le relative correnti non restano costanti lungo gli stadi come nel caso di completa immiscibilità.

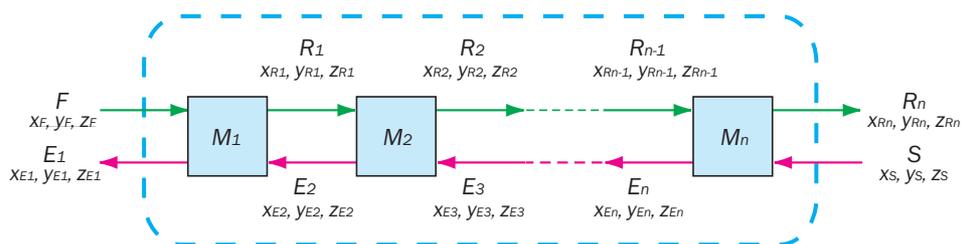


Fig. 14 ► Correnti e concentrazioni nell'estrazione in controcorrente con parziale miscibilità. Le correnti in ingresso al processo sono F ed S , quelli uscenti R_n ed E_1 .

6.1 Bilancio di massa nell'estrazione in controcorrente

Bilancio globale

Il **bilancio di massa globale** si fa considerando le correnti entranti e uscenti attraverso il contorno del processo (v. Fig. 14):

$$F + S = M = R_n + E_1 \quad (21)$$

M è un miscuglio fittizio. R_n ed E_1 non sono tra loro in equilibrio

Dove con M si è indicato il miscuglio globale all'interno del processo, utile per il bilancio, ma che, in effetti, non si realizza, al contrario dei miscugli dei singoli stadi. Inoltre è importante notare che, non riferendosi la (21) ad uno stadio d'equilibrio, le correnti uscenti R_n ed E_1 non sono tra loro in equilibrio. Come per gli altri casi, è possibile scrivere equazioni di bilancio globale anche per i singoli componenti.

Relazione di lavoro

Analogamente alle altre operazioni a stadi in controcorrente, per il calcolo del numero di stadi ideali bisogna disporre, oltre che della relazione d'equilibrio (le rette di coniugazione), anche di una **relazione di lavoro** che legghi le composizioni delle

correnti all'interstadio. In questo caso tale relazione si ricava dal bilancio di massa dei singoli stadi. Per il 1° stadio si ha:

$$F + E_2 = R_1 + E_1 \quad (22)$$

Che può essere riscritta come:

$$F - E_1 = R_1 - E_2 = P \quad (23)$$

Corrente netta all'interstadio

Dove con P si è indicata una corrente fittizia pari alla differenza tra le correnti di raffinato ed estratto, detta **corrente netta all'interstadio**. Tale corrente non deve necessariamente risultare positiva.

Similmente per il 2° stadio si ha:

$$R_1 - E_2 = R_2 - E_3 = P \quad (24)$$

E per lo stadio n :

$$R_{n-1} - E_n = R_n - S = P \quad (25)$$

Confrontando le (23), (24) e (25) è facile riscontrare che:

$$F - E_1 = R_1 - E_2 = R_2 - E_3 = \dots = R_{n-1} - E_n = R_n - S = P \quad (26)$$

La corrente netta all'interstadio è costante

Per cui risulta che, *in assenza di aggiunte o prelievi intermedi*, la corrente netta all'interstadio è costante lungo tutti gli stadi.

Scomponendo la (26) si ha anche:

$$F = E_1 + P \quad (27)$$

$$R_1 = E_2 + P \quad (28)$$

$$R_2 = E_3 + P \quad (29)$$

.....

$$R_{n-1} = E_n + P \quad (30)$$

$$R_n = S + P \quad (31)$$

La corrente netta è il polo delle rette di lavoro

Cioè l'alimentazione ed i raffinati si possono considerare come una miscela costituita dai corrispondenti estratti all'interstadio e dalla corrente fittizia P . Per la regola dell'allineamento delle correnti, le (27) ÷ (31) rappresentano delle **rette di lavoro**, tutte passanti per il punto P , detto **polo** o anche **punto Δ (differenza)**, che collegano i punti rappresentativi delle correnti all'interstadio.

La definizione della corrente netta all'interstadio secondo la (23), cioè come differenza tra raffinati ed estratti, è arbitraria. La si può anche definire al contrario, cioè come differenza tra estratti e raffinati utilizzando la (23), se la corrente dell'alimentazione e dei raffinati ha una portata maggiore di quella del solvente e degli estratti risulterà $P > 0$, mentre sarà negativo in caso contrario. Ciò comunque non inficia la costanza della corrente netta all'interstadio, né l'allineamento dei punti rappresentativi delle correnti espresse dalle (27) ÷ (31).

Per il calcolo del numero degli stadi teorici si procede come nel seguente esempio.

esempio 8

1000 kg/h di una soluzione al 30 % di un soluto C in un diluente A sono estratti in controcorrente con 320 kg/h di solvente puro. Sapendo che si vuole ottenere un raffinato finale che contenga meno del 10 % di soluto, calcolare il numero di stadi ideali necessario e le portate di raffinato, estratto e la corrente netta all'interstadio.

I dati d'equilibrio sono riportati, insieme alla costruzione per il calcolo degli stadi, in Fig. 15.

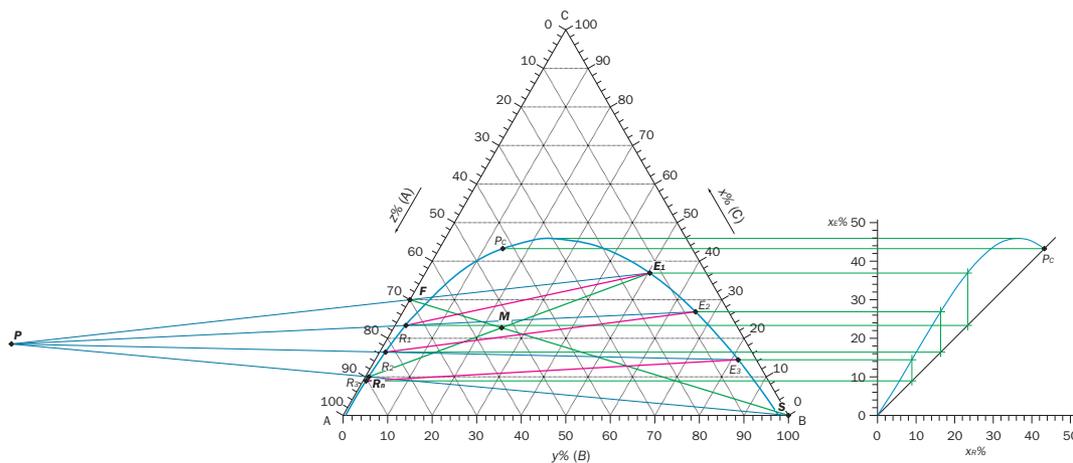


Fig. 15 ▶ Dati d'equilibrio e costruzione grafica relativi all'esempio 8 per calcolare il numero degli stadi ideali nell'estrazione con parziale miscibilità tra solvente e diluente. La curva di ripartizione è stata costruita con la tecnica mostrata in Fig. 8. Sul grafico sono riportate solo le rette di coniugazione necessarie per il calcolo degli stadi. Lunghezza originale del lato del triangolo equilatero: 200 mm.

Per primo è necessario fare il bilancio di massa globale secondo la (21). Dopo aver localizzato sul grafico i punti corrispondenti a F ed S , li si congiunge. La lunghezza del segmento \overline{FS} è di 178 mm. Si localizza M applicando la regola della leva:

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{SM}}{\overline{FM}} = \frac{1000 \text{ kg/h}}{320 \text{ kg/h}} = 3,125$$

Quindi si ha:

$$\frac{\overline{FS}}{\overline{FM}} = \frac{\overline{FM}}{\overline{FM}} + \frac{\overline{SM}}{\overline{FM}} = 1 + 3,125 = 4,125$$

Da cui:

$$\overline{FM} = \frac{\overline{FS}}{4,125} = \frac{178 \text{ mm}}{4,125} = 43 \text{ mm}$$

Si riporta ora il punto R_n , rappresentativo del raffinato finale, sul ramo dei raffinati della curva binodale in corrispondenza del 10 % di soluto.

Per la regola dell'allineamento delle correnti, congiungendo R_n con M e prolungando il segmento fino ad incontrare il ramo degli estratti, si localizza, per la (21), E_1 che, ricordiamo, non è in equilibrio con R_n .

Applicando ora la regola della leva ai segmenti individuati dai punti M , R_n ed E_1 è possibile ricavare la portata dell'estratto e del raffinato finali.

Dal grafico si ricava:

$$\frac{\overline{E_1 M}}{\overline{R_n M}} = \frac{R_n}{E_1} = \frac{71 \text{ mm}}{64 \text{ mm}} = 1,115$$

Quindi si ha:

$$\frac{M}{E_1} = \frac{R_n}{E_1} + \frac{E_1}{E_1} = 1,115 + 1 = 2,115$$

Da cui:

$$E_1 = \frac{M}{2,115} = \frac{1320 \text{ kg/h}}{2,115} = 624 \text{ kg/h}$$

E di conseguenza:

$$R_n = M - E_1 = 1320 - 624 = 696 \text{ kg/h}$$

Quindi la corrente netta all'interstadio, per la (26) risulta:

$$P = F - E_1 = R_n - S = 1000 - 624 = 696 - 320 = 376 \text{ kg/h}$$

Per calcolare il numero degli stadi è necessario localizzare il punto P . Per far ciò si traccia la retta passante per F ed E_1 e quella passante per R_n ed S . Per le (27) e (31) il punto di incrocio individua il punto P .

Fatto ciò si procede, come nelle altre operazioni a stadi in controcorrente, alternando l'applicazione della relazione di lavoro che lega le correnti all'interstadio (punto P), a quella della relazione d'equilibrio che lega le correnti uscenti da ogni stadio d'equilibrio (retta di coniugazione).

Quindi, si localizza R_1 . Il raffinato R_1 è in equilibrio con l'estratto E_1 , per cui i rispettivi punti rappresentativi giacciono sulla stessa retta di coniugazione. Per tracciarla è sufficiente riportare sulla curva di ripartizione la composizione di E_1 e ricavare la corrispondente composizione di R_1 .

Per la (28) R_1 costituisce il punto miscela tra E_2 e P . Perciò è sufficiente tracciare la retta passante per P e R_1 per individuare E_2 , all'incrocio con il ramo degli estratti.

Si continua tracciando la retta di coniugazione che passa da E_2 e individuando così R_2 . Tracciando poi la retta che passa da P e R_2 , si individua E_3 . Si ripete la procedura e si individua R_3 , rappresentativo di un raffinato la cui concentrazione di soluto (8,95%) risulta di poco inferiore a quella di R_n (10 %). Quindi sono 3 gli stadi teorici richiesti.

6.2 Gradi di libertà nell'estrazione in controcorrente

L'analisi dei *gradi di libertà* permette di verificare se un problema è risolvibile. È particolarmente utile con i problemi di una certa complessità, come quelli di dimensionamento dei processi. La regola delle fasi, precedentemente vista (v. § 1), ne è un'applicazione alle variabili intensive che caratterizzano l'equilibrio termodinamico di un sistema.

I gradi di libertà (GdL) si calcolano dalla differenza tra il numero (n_x) delle variabili del problema e quello (n_{eq}) delle equazioni indipendenti che lo descrivono:

$$GdL = n_x - n_{eq} \quad (32)$$

Problema
determinato,
indeterminato,
sovradeterminato

Sono possibili tre casi:

- $GdL = 0$, ci sono tante equazioni quante variabili e il problema è *determinato*, presenta un'unica soluzione (o numero finito di soluzioni, se previste).
- $GdL > 0$, ci sono più incognite che equazioni e il problema è *indeterminato*, dovremmo fissare (p.e., con una stima o un'ipotesi) un adeguato numero di parametri in modo da parificare le restanti incognite con il numero dei gradi di libertà. È il caso più comune per i processi in cui un certo numero di variabili sono specificate dal progetto.
- $GdL < 0$, ci sono più equazioni che incognite e il problema è *sovradeterminato*, dà soluzioni solo se i valori dei parametri fissati coincidono con quelli della soluzione, altrimenti è *impossibile*.

Incognite
e specifiche
di progetto

Nell'applicazione ai processi, c'è da considerare che non tutte le variabili sono delle *incognite* ma alcune, dette *variabili o specifiche di progetto*, sono fissate come, p.e., le correnti in ingresso o quelle in uscita o il numero di stadi, ecc. In ogni caso si deve arrivare ad avere il problema determinato.

Nel nostro caso, ricordando che si opera quasi sempre a temperatura e pressione costanti (in ogni caso la pressione di solito influenza poco gli equilibri in fase condensata), consideriamo che le condizioni di equilibrio termodinamico non varino per cui possiamo non tenere conto del bilancio entalpico.

Computo GdL
per il bilancio
globale

Cominciamo considerando solo il bilancio globale come espresso dalla (21) e, visivamente, dal contorno tratteggiato di Fig. 14. Per specificare una corrente è necessario conoscere la portata di tutti i c componenti, ovvero di $c - 1$ concentrazioni e la portata totale (una portata è sempre necessaria, le sole concentrazioni non danno informazioni sulla portata). Nel nostro caso i componenti sono tre e abbiamo due correnti entranti e due uscenti, per cui il numero delle variabili è:

$$n_x = 4 \cdot c = 4 \cdot 3 = 12$$

Le relazioni che le vincolano sono le tre equazioni indipendenti di bilancio e la regola delle fasi, per cui le soluzioni ternarie che sono in equilibrio di fase si trovano necessariamente lungo la curva binodale e basta solo una concentrazione, invece di due, per individuarle.

Si aggiungono, così, due vincoli essendo due, E_1 e R_n , le correnti lungo la binodale (ricordiamo che E_1 e R_n non sono in equilibrio tra loro, se no avremmo più vincoli). Quindi le relazioni assommano:

$$n_{eq} = 3 + 2 = 5$$

Applicando la (32) risulta:

$$GdL = n_x - n_{eq} = 12 - 5 = 7 \quad (33)$$

Quindi per rendere determinato il problema dobbiamo specificare 7 variabili. Nell'esempio 8 le specifiche sono le portate (2) di alimentazione e solvente e le relative composizioni ($2 \cdot 2 = 4$) e la composizione (1) del raffinato finale, ovvero:

$$2 + 2 \cdot 2 + 1 = 7$$

Così il problema resta determinato e abbiamo potuto ricavare le portate (2) di E_1 e R_n , le concentrazioni (2) di E_1 e la restante (1) di R_n , per un totale di 5 incognite. Ovviamente poteva essere data una concentrazione di E_1 . Oppure una composizione di E_1 , R_n , portata e composizione di F (o di S) e la composizione di S (o di F) per ricavare le portate di E_1 , R_n , S (o F).

Se il processo è costituito da un unico stadio di equilibrio, il numero delle variabili non cambia (12) ma, per l'equilibrio tra le correnti uscenti, aumentano i relativi vincoli che sono pari al numero dei componenti. Quindi, per $c = 3$, si ha:

$$n_{eq} = 3 + c = 6$$

E i gradi di libertà residui sono:

$$GdL = n_x - n_{eq} = 12 - 6 = 6 \quad (34)$$

Infatti se si specificano portate e composizione di alimentazione e solvente ($2 \cdot c = 6$) il problema è determinato (v. esempio 5).

Computo GdL
per il numero
degli stadi

Per il calcolo del numero degli stadi si deve effettuare il bilancio stadio per stadio. Le variabili sono le portate delle correnti in uscita di ogni componente da ogni stadio (quelle in entrata, tranne quelle iniziali, rientrano nel conto di quelle in uscita dagli stadi vicini): sono $2 \cdot c \cdot n$, dove con n si è indicato il numero degli stadi. Poi le portate delle correnti in ingresso ($2 \cdot c$) e il numero degli stadi (1). Assommano a:

$$n_x = 2 \cdot c \cdot n + 2 \cdot c + 1$$

Le relazioni disponibili sono quelle di bilancio, c per ogni stadio, e quelle di equilibrio, sempre c per ogni stadio, che risultano:

$$n_{eq} = c \cdot n + c \cdot n = 2 \cdot c \cdot n$$

Per la (32), per $c = 3$, abbiamo:

$$GdL = n_x - n_{eq} = 2 \cdot c \cdot n + 2 \cdot c + 1 - 2 \cdot c \cdot n = 2 \cdot c + 1 = 7 \quad (35)$$

Dal confronto con la (33) possiamo notare che le variabili da specificare sono quelle per un processo d'estrazione con le uscite non in equilibrio tra loro. Infatti nell'esempio 8, con le specifiche date, si fa il bilancio e si calcola il numero degli stadi. Dal confronto con la (34) vediamo, invece, che, trattandosi di stadi d'equilibrio collegati in serie, le specifiche sono quelle di un unico stadio più una per il numero di stadi.

Problemi
di progetto
e di verifica

I possibili problemi possono essere sostanzialmente di due tipi: di progetto o di verifica.

Nei *problemi di progetto* si vuole dimensionare l'apparecchiatura. Nel nostro caso, specificate alcune portate e la resa dell'operazione (p.e., specificando la concentrazione del soluto nel raffinato finale), si può calcolare il numero degli stadi, come nell'esempio 8.

Nei *problemi di verifica* l'apparecchiatura c'è già e se ne vogliono valutare le prestazioni. Nel nostro caso, disponendo di un'apparecchiatura che un dato numero

di stadi ideali, si potrebbe ricavare le caratteristiche dell'estratto e del raffinato, noti, p.e., alimentazione e solvente. Per una soluzione analitica si dovrebbe risolvere il sistema costituito dalle equazioni di bilancio di tutti gli stadi, possibile con un simulatore.

Si preferisce operare specificando una composizione di stima dell'estratto (o del raffinato) in uscita. Poi, per non avere il problema sovradeterminato, si calcola il numero degli stadi come se fosse un'incognita e si verifica se coincide con quello voluto. In caso contrario si procede con un'iterazione del calcolo modificando opportunamente la composizione fissata fino a raggiungere l'approssimazione voluta. In pratica si opera come nel caso precedente in cui il numero degli stadi era un'incognita del problema.

6.3 Influenza del rapporto solvente/alimentazione

A complemento dell'esempio, sulla costruzione grafica di Fig. 15 si possono fare alcune considerazioni in relazione al rapporto solvente/alimentazione adottato nell'estrazione a più stadi in controcorrente.

Il punto P risulta posizionato sulla sinistra del diagramma d'equilibrio poiché la portata dei raffinati risulta superiore a quella degli estratti, per cui la corrente netta all'interstadio, come espressa dalla (26), risulta positiva. All'aumentare della quantità di solvente, il punto P si allontana sempre più fino a che la retta passante per F ed E_1 non risulta parallela a quella passante per R_n ed S . All'ulteriore aumentare della portata del solvente, il punto P passa dall'altro lato del diagramma, e in tal caso conviene ovviamente tracciare la curva di ripartizione dall'altro lato del diagramma.

Condizioni limite
Rapporto
minimo S/F

Il rapporto solvente/alimentazione determinando la posizione del punto M , di conseguenza determina anche, per un dato raffinato finale, quella del punto E_1 , rappresentativo dell'estratto del 1° stadio. Al diminuire di tale rapporto aumenta il numero di stadi necessari per ottenere una data separazione. *Il valore limite, a cui corrispondono infiniti stadi*, si ha quando la retta passante per i punti P , F ed E_1 coincide con la retta di coniugazione che unisce E_1 a R_1 . Ciò significa che la composizione di estratti e raffinati entranti ed uscenti dai singoli stadi non varia più e quindi non c'è più separazione.

Sono, quindi, le condizioni per cui si ha il **minimo rapporto S/F** utilizzabile per l'estrazione data. È una condizione limite, simile al rapporto di riflusso minimo della distillazione. Da non confondere con il rapporto minimo S/F per la formazione di due fasi, come indicato dal punto D in Fig. 9, condizione che prescinde dal metodo di estrazione.

Nell'esempio 8 si è operato con un rapporto $S/F = 0,320$. In Fig. 16 sono riportati due grafici. Il primo (Fig. 16a) è tracciato per $S/F = 0,200$: i primi tre stadi sono molto ravvicinati e in R_3 il soluto ha una concentrazione di $\sim 26\%$, non molto più bassa di quella dell'alimentazione. Il secondo (Fig. 16b) è tracciato per S/F minimo (0,1587): dopo avere individuato E_1 tracciando la retta che passa da P ed F , si traccia la retta di coniugazione passante da E_1 che coincide con quella prece-

dente. Se si procedesse con l'usuale costruzione i punti rappresentativi di estratti e raffinati coinciderebbero sempre con E_1 e R_1 , senza un qualche incremento nella separazione.

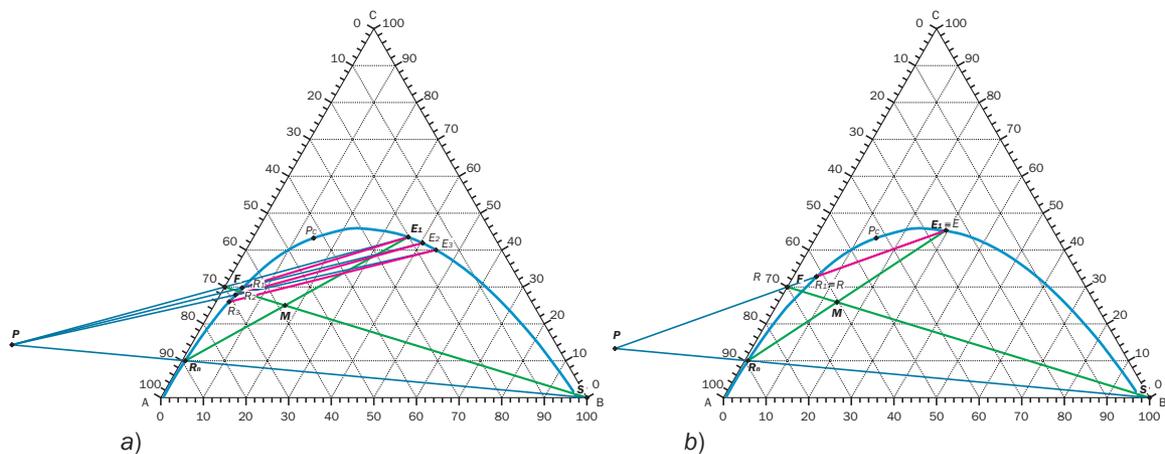


Fig. 16 ▶ Influenza del rapporto solvente/alimentazione nell'estrazione pluristadio a correnti incrociate. a) Grafico tracciato per $S/F = 0,200$: i primi tre stadi sono molto ravvicinati e in R_3 il soluto ha una concentrazione di $\sim 26\%$, non molto più bassa di quella dell'alimentazione. b) Grafico tracciato per S/F minimo ($0,1587$): le rette che uniscono il polo con estratti e raffinati all'interstadio si sovrappongono con le rette di coniugazione che uniscono gli estratti e raffinati che, in equilibrio, lasciano il singolo stadio. La separazione tra uno stadio e il successivo non aumenta più, ovvero sono necessari *infiniti stadi*.