

Kamil KAMIŃSKI, Marek KRAWCZYK, Jerzy PETERA

e-mail: jerzy.petera@p.lodz.pl

Katedra Termodynamiki Procesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

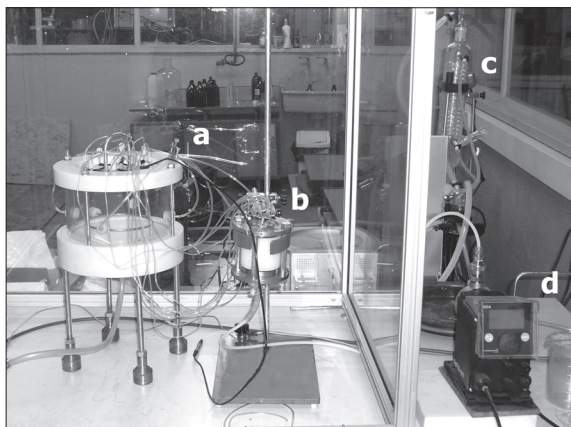
Ekstrakcja w obecności pola elektrycznego w układzie ciecz jonowa – mieszanina organiczna, prowadzona w kontaktorze wielodyszowym

Wstęp

W pracy zaprezentowano nowatorską metodę prowadzenia procesu ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz, polegającą na wykorzystaniu pola elektrycznego do wytworzenia emulsji cieczy jonowej jako ekstrahenta, rozproszonej w fazie organicznej. Ciecze jonowe będące związkami o znikomej prężności par, eliminują konieczność stosowania lotnych rozpuszczalników organicznych a odpowiednio dobrane oferują niezwykle wysoką selektywność ekstrakcji. Proponowana technika rozdzielenia powierzchni międzyfazowej przy użyciu oryginalnego rozdzielacza wielodyszowego stanowi niskoenergetyczną alternatywę dla procesu mieszania stosowanego w klasycznych ekstraktorach w przemyśle paliwowym, spożywczym i chemicznym. Możliwość wykorzystania proponowanej metody zbadano na przykładzie ekstrakcji alkoholu z mieszaniny z alkanem.

Badania w kontaktorze wielodyszowym

Stanowisko doświadczalne do badań ekstrakcji w kontaktorze wielodyszowym przedstawiono na rys. 1. Możliwość zbudowanego urządzenia testowano na przykładzie ekstrahowania etanolu z mieszaniny z n-heptanem (faza ciągła) za pomocą siarczanu metylu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [bmim][MeSO₄] [Pereiro i Rodriguez, 2009]. Ciecz jonową pompowano do surówki ekstrakcyjnej pompą membranową poprzez dziewięć dysz umocowanych w pokrywie kontaktora o pojemności 3,0 dm³ (osiem dysz rozmieszczonych po okręgu oraz jedną centralną), wyprowadzonych przewodami ze specjalnie skonstruowanego do tego celu rozdzielacza [Krawczyk i in., 2012]. W wyniku działania sił pola elektrycznego wytworzonego w kontaktorze zaburzana była stabilność kropeł powstających u wylotu każdej z dysz. W przypadku wygenerowania odpowiednio silnego pola elektrycznego siły napięcia międzyfazowego ciecz-ciecz mogły zostać pokonane i następowało dyspergowanie cieczy jonowej (faza rozproszona). Różnica potencjałów pola wytworzona pomiędzy dyszami a pierścieniową elektrodą wysokonapięciową znajdującą się w dolnej części zbiornika została dobrana tak, aby uzyskać rozproszenie cieczy jonowej do bardzo drobnych kropeł, aż do wystąpienia emulsji. Wytworzone kropelki opadały grawitacyjnie do leja zbiorczego w dnie kontaktora, skąd mogły być odbierane jako ekstrakt. Wyparka rotacyjna służyła do odzyskiwania cieczy jonowej z ekstraktu.

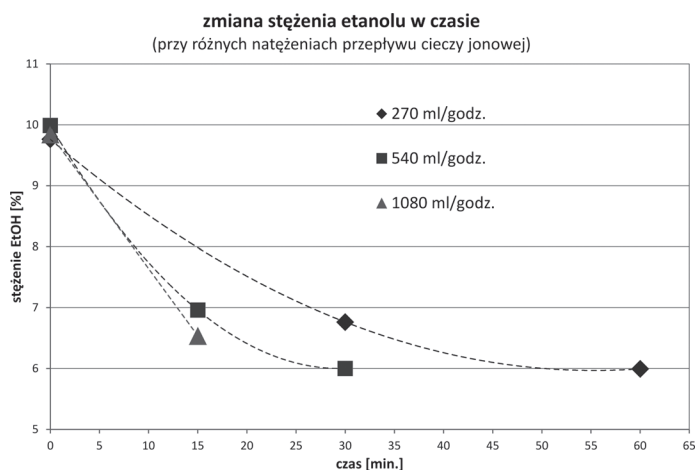


Rys. 1. Stanowisko do prowadzenia ekstrakcji w obecności pola elektrycznego: a) kontaktor wielodyszowy, b) rozdzielacz cieczy jonowej, c) wyparka rotacyjna, d) pompa membranowa

W przeprowadzonym eksperymencie początkowe stężenie alkoholu w surówce ekstrakcyjnej wynosiło około 10% (mas.). Całkowita ilość cieczy jonowej użyta do ekstrakcji była każdorazowo taka sama i wynosiła 270 ml. Eksperyment prowadzono w układzie okresowym przy napięciu 4kV, dla trzech natężeń przepływu cieczy jonowej wprowadzanej do kontaktora: 270, 540 i 1080 ml/godz.

Analiza wyników eksperymentu

Stężenie etanolu w rafinacie określano metodą chromatografii gazowej. Oznaczenia prowadzono za pomocą chromatografu z kolumną *Quadrex 007-01*, z detektorem płomieniowo jonizacyjnym. Analizy dokonywano po zakończonym eksperymencie jak również w surówce ekstrakcyjnej po czasie, w którym wpompowana została połowa planowanej ilości cieczy jonowej (135 ml). Przykładowe wyniki przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Wyniki eksperymentu prowadzonego w kontaktorze wielodyszowym

Analiza wyników pokazuje, że stężenia etanolu po eksperymencie uzyskane dla pompowania cieczy jonowej z natężeniem 270 ml/godz. i 540 ml/godz. były zbliżone. W drugim przypadku ta sama czystość rafinatu uzyskana została jednak w czasie o połowę krótszym. Dalsze zwiększanie natężenia przepływu ekstrahenta (1080 ml/godz.) spowodowało obniżenie jakości rafinatu ze względu na słabsze rozpylenie cieczy jonowej. Skutkowało to zmniejszeniem powierzchni wymiany masy między oboma fazami ciekłymi i gorszym wykorzystaniem objętości roboczej kontaktora przez fazę rozproszoną. Stężenia etanolu zmierzone w połowie czasu trwania każdego z eksperymentów pokazują, że większy ubytek alkoholu z surówki ekstrakcyjnej ma miejsce w pierwszym etapie prowadzenia procesu, co pozwala stwierdzić, że szybkość procesu jest proporcjonalna do różnicy stężenia etanolu w rafinacie i jego wartości równowagowej względem stężenia w ekstrakcie.

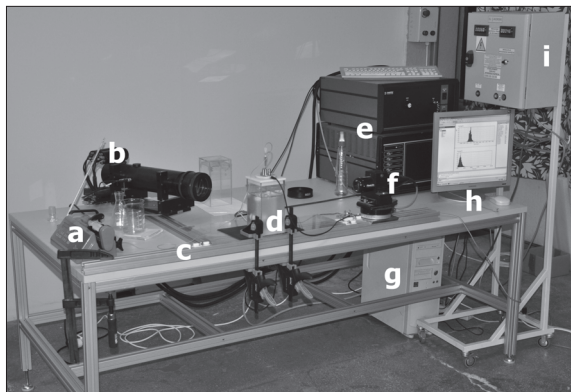
Pomiar wielkości cząstek fazy rozproszonej techniką laserową

Aparatura pomiarowa

Dla lepszego poznania zjawisk zachodzących podczas elektrodispersji wykonano pomiary w niezależnym eksperymencie za pomocą laserowego dynamicznego analizatora cząstek PDA (*Particle Dynamic Analyser*) firmy *Dantec*, które pozwoliły na uzyskanie liczbowego roz-

kładu średnic kropeł w punkcie pomiarowym [Orzechowski i Prywer, 1991]. Wykonanie pomiarów bezpośrednio w zbudowanym kontaktorze wielodyszowym było niemożliwe ze względu na jego cylindryczny kształt.

Na rys. 3 przedstawiono stanowisko doświadczalne wykorzystane do badań rozmiarów wytworzonych kropeł.



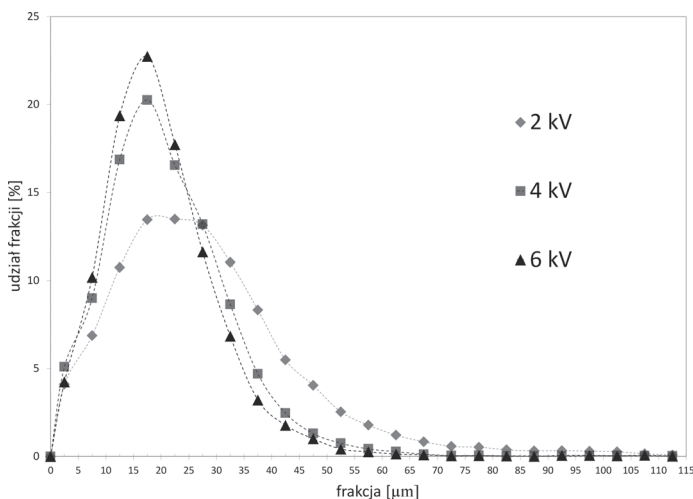
Rys. 3. Aparatura do pomiaru rozmiarów kropeł wytworzonych w procesie elektrodyspersji: a) pompa infuzyjna, b) odbiornik sygnałów, c) ława optyczna, d) kontaktor prostopadłościenny, e) procesor sygnałowy miernika laserowego, f) nadajnik promieni lasera, g) komputer, h) monitor LCD, i) generator napięcia stałego

Proces elektrodyspersji prowadzono w prostopadłościennym kontaktorze szklanym, który wypełniano mieszaniną n-heptanu z etanolem w ilości 1250 ml o zawartości alkoholu 9% (mas.). Ciecz jonową wprowadzano do kontaktora za pomocą pompy infuzyjnej przez uziemioną dyszę, ze stałym natężeniem przepływu wynoszącym 15 ml/godz. W odległości 5 cm od dna zbiornika w jednej z jego ścianek zamontowano elektrodę, którą podłączono do generatora wysokiego napięcia z zakresu 0-30 kV, o biegunowości ujemnej. Odległość między uziemioną dyszą a elektrodą wysokonapięciową wynosiła 9 cm.

W pomiarach zastosowano promień lasera o długości fali 532 nm (zielony) i mocy 100 mW, rozdzielony w celi Bragga i ukształtowany w układzie nadawczym o ogniskowej 400,7 mm. W odbiorniku sygnałów umieszczonym pod kątem 69 stopni do promienia lasera zastosowano soczewkę o ogniskowej 310 mm. Pomiarów średnic cząstek wytwarzanych w procesie elektrodyspersji prowadzono dla napięcia 2, 4 i 6 kV, każdorazowo w okresie czasu wynoszącym 10 minut. Pomiar dokonywany był w punkcie zlokalizowanym 1 cm poniżej wylotu z uziemionej dyszy.

Analiza wyników uzyskanych za pomocą PDA

Analizę rozkładu rozmiarów wytworzonych kropeł wykonano dla przedziałów frakcji o szerokości wynoszącej 5 μm i na tej podstawie wykonano wykresy gęstości prawdopodobieństwa (Rys. 4).



Rys. 4. Rozkład udziałów frakcji wytworzonych kropeł, w zależności od zastosowanego napięcia dla 9% (mas.) początkowego stężenia etanolu w fazie ciągłej

Uzyskane wyniki dowodzą, że zwiększanie przyłożonego napięcia powoduje lepszą elektrodyspersję cieczy jonowej w mieszaninie organicznej. Świadczą o tym zmniejszające się wraz z rosnącym napięciem udziały frakcji kropeł o średnicach powyżej 50-55 μm oraz rosnące udziały frakcji kropeł o mniejszych średnicach – do 45-50 μm .

Wykazano, że wraz ze wzrostem napięcia następuje zmniejszenie średnic Sautera zmierzonych kropeł. Średnice uzyskane dla 2, 4 i 6 kV wynosiły odpowiednio 50,14; 34,90 i 33,68 μm .

Należy jednak podkreślić, że istotnym ograniczeniem w wykorzystaniu systemu PDA dla wyższych napięć był brak możliwości dokonania pomiarów dla dużej koncentracji kropeł o najmniejszych średnicach poniżej 10 μm ze względu na znaczne rozproszenie wiązki promienia lasera a tym samym osłabienie generowanych sygnałów. Spowodowało to niedoszacowanie wartości funkcji rozkładu (Rys. 4) dla najmniejszych kropeł. Niemniej dalsze zwiększanie napięcia pomiędzy elektrodami nie jest wskazane ze względu na problem separacji faz po eksperymencie dla takich granicznie zdyspergowanych emulsji.

Wnioski

Zaprezentowano kontaktor wielodyszowy, w którym wykorzystano nowatorską metodę prowadzenia procesu ekstrakcji w obecności pola elektrycznego z użyciem cieczy jonowej. Zastosowanie systemu z wieloma dyszami umożliwiło dobre wykorzystanie objętości roboczej, a tym samym pozwoliło na zwiększenie natężenia przepływu pompowanej cieczy jonowej w porównaniu z układem z jedną dyszą [Kamiński i in., 2010] (zastosowanie zbyt dużego natężenia cieczy jonowej skutkuje wtedy pogorszeniem dyspersji). Proponowana technika pozwala więc na intensyfikację wymiany masy w kontaktorze oraz rozszerza kontrolę prowadzenia procesu.

Zastosowanie laserowego systemu PDA pozwoliło na dokonanie bezinwazyjnych pomiarów parametrów fazy rozproszonej wytworzonej w obecności pola elektrycznego w układzie ciecz-ciecz. Wyniki wykonanych pomiarów udowodniły, iż zwiększanie różnicy potencjałów przyłożonej pomiędzy elektrodą wysokonapięciową i uziemioną dyszą skutkuje zmniejszaniem średnic wytwarzanych kropeł fazy rozproszonej. Wyniki pomiarów wykonanych za pomocą systemu PDA w polu elektrycznym w układzie ciecz-ciecz są według wiedzy autorów unikatowe.

Uzyskane wyniki eksperymentalne potwierdziły możliwość sterowania przebiegiem procesów wymiany masy w obecności pola elektrycznego poprzez dobór stopnia zdyspergowania fazy rozproszonej za pomocą napięcia elektrycznego. Należy podkreślić, że proponowana metoda charakteryzuje się niezwykle małym zapotrzebowaniem energii (w naszych badaniach ok. 30 W), które nie wzrasta z powiększeniem skali. Ponadto, prowadzenie procesu w polu elektrycznym jest metodą przyjazną dla środowiska, ze względu na zastąpienie rozpuszczalników organicznych praktycznie nielotną cieczą jonową.

Wszystkie wymienione cechy proponowanej metody stwarzają perspektywy jej zastosowania w praktyce przemysłowej. Obecnie autorzy prowadzą badania przy użyciu aparatu w większej skali (kontaktor o pojemności 50 dm^3) pozwalające stworzyć wytyczne dla procesu przemysłowego.

LITERATURA

- Kamiński K., Bachtel A., Petera J., 2010. Ekstrakcja w obecności pola elektrostatycznego o wysokiej różnicy potencjałów w układzie ciecz jonowa - mieszanina cieczy organicznych. *Inż. Ap. Chem.*, 49, nr 2, 61-62
- Krawczyk M., Kamiński K., Petera J., 2012. Experimental and numerical investigation of electrostatic spray liquid-liquid extraction with ionic liquids. *Chem. Proc. Eng.*, 33, nr 1, 167-183. DOI: 10.2478/v10176-012-0015-0
- Orzechowski Z., Prywer J., 1991. *Rozpylanie cieczy*. WNT, Warszawa
- Pereiro A.B., Rodriguez A., 2009. Separation of ethanol-heptane azeotropic mixtures by solvent extraction with an ionic liquid. *Ind. Eng. Chem., Res.*, 48, 1579-1585. DOI: 10.1021/ie8011769

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, grant nr N N209 228838