

## Estrazione liquido-solido (lisciviazione) e liquido-liquido

L'estrazione è un processo mediante il quale per dissoluzione in un opportuno solvente è possibile separare da una miscela di solidi un componente liquido o solido (estrazione liquido-solido) e da una miscela di liquidi un componente liquido (estrazione liquido-liquido). In entrambi i casi si può trattare di un processo fisico o anche di un processo chimico. Esempi di processi fisici sono la estrazione dell'olio dai semi e dai frutti oleaginosi (soia, colza, arachide etc.), di grassi da parti animali, di zucchero dalla barbabietola. Esempi di processi chimici sono le estrazioni dei metalli dai loro minerali (oro, uranio etc.).

## Estrazione solido-liquido (lisciviazione – leaching)

L'estrazione solido-liquido è un trasferimento di massa dalla fase solida a quella liquida. Qualunque sia il moto relativo fra le fasi, a ridosso del solido ristagna sempre una pellicola di liquido satura di soluto. La forza motrice che determina il trasferimento di massa è data dalla differenza di concentrazione, espressa relativamente alla sostanza da estrarre, fra la pellicola di liquido stagnante e la restante fase liquida. L'espressione della velocità di estrazione è pertanto data da:

$$\frac{dM}{dt} = D \frac{S(c_s - c)}{s} \quad (1)$$

Dove  $dM$  è la massa di soluto che nel tempo  $dt$  passa dalla fase solida a quella liquida,  $c$  è la concentrazione di soluto (massa/volume) nella fase liquida al generico tempo  $t$ ,  $c_s$  è la concentrazione di soluto nella pellicola satura,  $s$  lo spessore della pellicola,  $S$  la superficie di contatto solido-liquido e  $D$  il coefficiente di diffusione ( $L^2/t$ ) che esprime la quantità di soluto che nell'unità di tempo diffonde nel liquido portandosi a distanza unitaria dalla pellicola, attraverso la sezione unitaria, quando la differenza di concentrazione è unitaria. Il valore di  $D$  dipende dalla coppia soluto-solvente e dalla temperatura.

### Fattori che influenzano la velocità di estrazione solido-liquido

Ovviamente la **natura del solvente** è molto importante ed è fondamentale che questo sia il più possibile selettivo verso la sostanza da estrarre ed avere bassa viscosità (che influenza molto la diffusività) e possibilmente mantenerla bassa anche quando aumenta la concentrazione di soluto.

Le **dimensioni delle particelle di solido** sono anche importanti perché determinano il rapporto superficie/volume nonché il cammino diffusivo. Per questo motivo l'estrazione è sempre preceduta da macinazione, ma stando attenti che dimensioni troppo piccole della fase solida poi sono un problema in fase di sedimentazione e/o filtrazione.

Il **moto relativo del liquido e del solido** è anche importante perché influenza il numero di Reynolds ovvero i coefficienti di scambio, cioè l'aspetto cinetico della estrazione.

La **temperatura** ha poi un grande effetto sulla diffusività  $D$  e sulla viscosità del liquido. In entrambi i casi la velocità di estrazione aumenta all'aumentare della temperatura.

### Il limite di saturazione

Considerando un processo di estrazione in discontinuo, che interessi un volume  $V$  costante di fase liquida, nel tempo  $dt$  si avrà:

$$dM = Vdc \quad (2)$$

Combinando la (1) e la (2) si ottiene:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{S(c_S - c)}{sV} \quad (3)$$

Separando le variabili e supponendo  $S$  ed  $s$  costanti, si può integrare:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c_S - c} = \frac{DS}{sV} \int_0^t dt$$

Da cui:

$$\ln \frac{c_S - c_0}{c_S - c} = \frac{DSt}{sV}$$

Se  $c_0=0$ , cioè solvente iniziale fresco, privo di soluto:

$$\ln \frac{c_S}{c_S - c} = \frac{DSt}{sV}$$

$$\ln \frac{1}{1 - \frac{c}{c_S}} = \frac{DSt}{sV}$$

$$-\ln \left( 1 - \frac{c}{c_S} \right) = \frac{DSt}{sV}$$

$$c = c_S \left( 1 - e^{-\frac{DSt}{sV}} \right)$$

E quindi la soluzione tende alla saturazione esponenzialmente col tempo

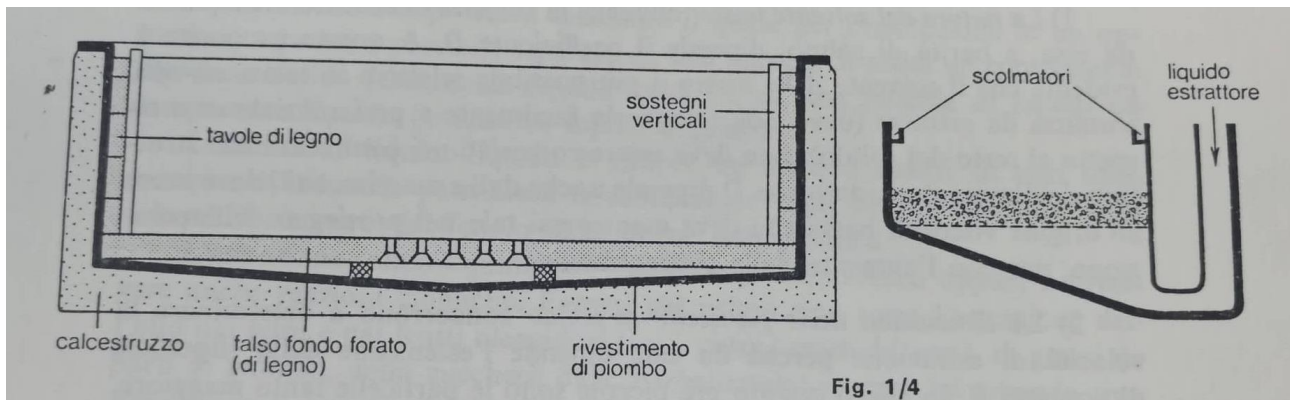
$$\lim_{t \rightarrow \infty} c = c_S$$

### Apparecchiature

L'estrazione può essere realizzata in continuo o in discontinuo ed il tipo di apparecchiatura usata dipende dalla natura e dalla pezzatura del materiale solido. Inoltre l'estrazione può essere fatta a letto fisso oppure a letto mobile. L'estrazione **a letto fisso**, in cui è assente qualsiasi forma di agitazione, si usa quando la frazione di solido da estrarre è piccola rispetto all'intera massa di solido. In questo caso, infatti, sarebbe richiesto un eccessivo consumo di energia per far muovere il solido. Quando l'operazione è condotta in continuo, si possono avere due varianti: equi e controcorrente.

Le apparecchiature utilizzate per l'estrazione discontinua (figura 1.4) sono essenzialmente delle grandi vasche in muratura. Queste vasche hanno un falso fondo piano che serve da supporto al materiale da trattare ed un fondo vero inclinato in modo da convogliare il liquido verso il punto di prelievo. Ad una certa quota lungo il perimetro della vasca è sistemato un canale scolmatore in modo che il liquido (soluzione) possa essere inviato alle eventuali vasche successive. Per garantire un sufficiente gradiente di concentrazione fra il solido che man mano si impoverisce di estraibile e la soluzione che progressivamente si arricchisce di estratto, le vasche sono disposte in batteria in modo che il liquido estrattore le percorra in serie. In condizioni di regime della batteria, in ciascuna vasca si succedono le seguenti fasi: carica della vasca, trattamento con il liquido estrattore (una, due o tre porzioni a concentrazioni decrescenti in modo da avere sempre un buon gradiente di concentrazione), trattamento con il liquido di lavaggio ed allontanamento del residuo non estraibile. L'operazione nelle singole vasche può procedere con lo scarto di una fase in modo che quando la

prima vasca di una batteria è alla fine del ciclo, l'ultima lo stia per iniziare. Si realizza in tal modo un ciclo semi-continuo.

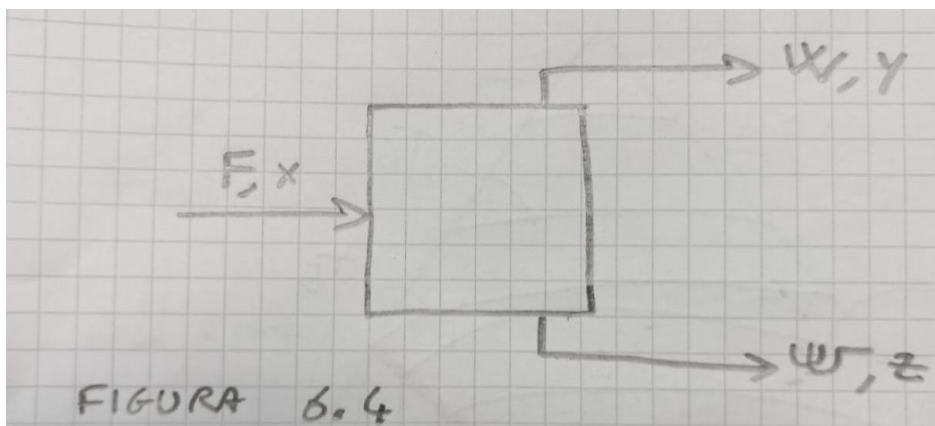


Nel caso dei cicli discontinui veri e propri, in una o più vasche, si procede in concordanza di fase: ciascuna vasca viene riempita del materiale da trattare e successivamente viene immesso il liquido estrattore. Si aspetta per il tempo necessario a raggiungere la concentrazione desiderata di estratto nella soluzione e quindi si scarica la soluzione e poi il residuo. In media il tempo necessario è piuttosto lungo vista l'assenza di agitazione e può raggiungere i 10-15 giorni.

Talvolta l'operazione di estrazione deve essere condotta in recipienti chiusi o per la volatilità o per la veneficità del solvente o perché si usa del vapor d'acqua come fluido di lavaggio. È il caso, per esempio, dell'estrazione dell'olio dai semi, quando non convenga eseguirla per pressatura a causa dello scarso contenuto di olio dei semi oppure quando viene fatta sui semi già pressati.

#### Metodi grafici per determinare il numero di stadi necessari per una estrazione solido-liquido

Con riferimento alla figura 6.4, sia  $F$  la massa entrante e siano  $W$  e  $w$  le masse uscenti.  $F$  è quindi la alimentazione comprendente già anche il liquido estrattore,  $W$  rappresenta la corrente liquida e  $w$  quella contenente il residuo insolubile.



In condizioni di regime si avrà ovviamente:

$$F = W + w$$

Indicando con  $x$ ,  $y$  e  $z$  le frazioni molari di un componente presente in  $F$ ,  $W$  e  $w$  rispettivamente, il bilancio di materia per il singolo componente risulta:

$$Fx = Wy + wz$$

Combinando le due in modo da eliminare  $F$ :

$$(W+w)x = Wy + wz$$

Da cui:

$$x = \frac{Wy + wz}{W + w}$$

Valide per il solvente  $S$  ed il soluto  $E$ :

$$x_S = \frac{Wy_S + wz_S}{W + w}$$

$$x_E = \frac{Wy_E + wz_E}{W + w}$$

Volendo diagrammare la composizione di un sistema a tre componenti ( $E$ ,  $S$  ed insolubile  $I$ ) si ricorre a diagrammi triangolari. In questo caso usiamo un triangolo *rettangolo ed isoscele*, (figura 7.4), riportando sul cateto orizzontale le frazioni molari (o ponderali) ad esempio del soluto e sul cateto verticale le quantità di solvente.

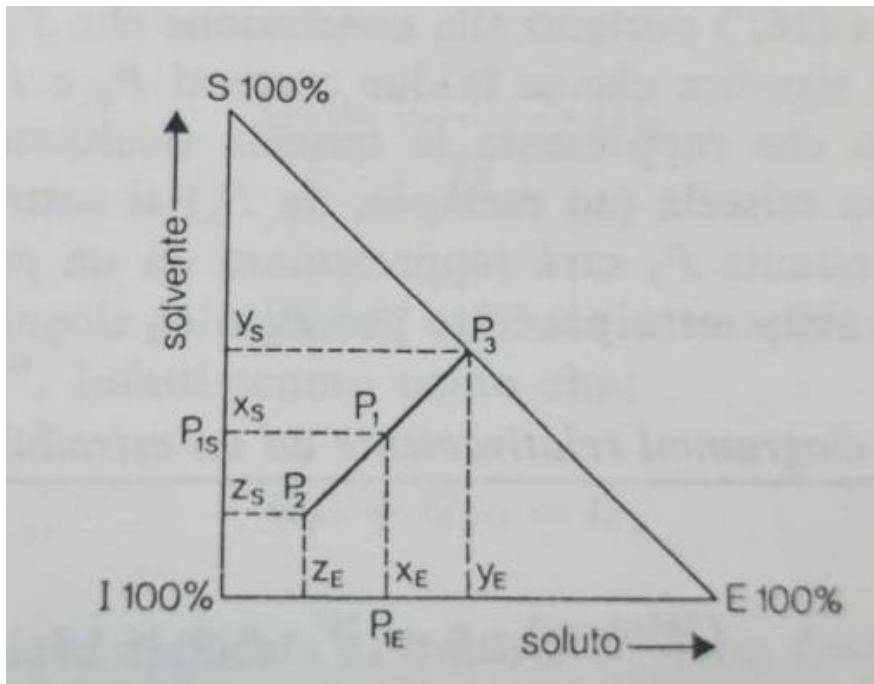


Figura 7.4

Ricordando che la somma delle frazioni è unitaria, la quantità di insolubile si ottiene per differenza. Ciascun punto situato su uno dei cateti del triangolo rappresenta un sistema a due componenti di composizione deducibile dalla posizione del punto. Così sul lato  $E-I$  si possono considerare tutti i sistemi soluto-insolubile con percentuali di  $E$  da 100 a zero e percentuali di  $I$  che sono il complemento a 100. Ogni punto interno al diagramma rappresenta invece un sistema a tre componenti.

#### ***Allineamento dei punti rappresentativi delle correnti***

Con riferimento alla figura 7.4, se  $P_1$  è il punto che rappresenta la composizione della alimentazione  $F$  ed  $x_E$  ed  $x_S$  sono le frazioni molari del soluto e del solvente, se  $P_2$  rappresenta la composizione

della corrente uscente  $w$  (solida) di coordinate  $z_E, z_S$ , e se  $P_3$  è il punto che rappresenta la corrente liquida  $W$  di coordinate  $y_E, y_S$ , le pendenze delle congiungenti  $P_1P_2$  e  $P_1P_3$  saranno date da:

$$\frac{x_S - z_S}{x_E - z_E} = \frac{\frac{W \cdot y_S + w \cdot z_S}{W + w} - z_S}{\frac{W \cdot y_E + w \cdot z_E}{W + w} - z_E} = \frac{y_S - z_S}{y_E - z_E} \quad (16_4)$$

$$\frac{y_S - x_S}{y_E - x_E} = \frac{y_S - \frac{W \cdot y_S + w \cdot z_S}{W + w}}{y_E - \frac{W \cdot y_E + w \cdot z_E}{W + w}} = \frac{y_S - z_S}{y_E - z_E} \quad (16'_4)$$

dalle quali si deduce che i tre punti sono sulla stessa linea retta. Se le due correnti  $P_2$  e  $P_3$  sono miscelate fra loro, la miscela risultante sarà nel segmento  $P_2P_3$ , mentre se da una miscela (ad esempio  $P_1$ ) si sottrae una certa miscela  $P_2$ , la miscela restante  $P_3$  sarà rappresentata da un punto  $P_3$  situato a destra di  $P_1$  e giacente sulla retta passante per  $P_2$  e  $P_1$ .

Vediamo adesso l'utilizzo dei diagrammi per il caso di una estrazione. La relazione

$$(W + w)x = Wy + wz$$

Si può riscrivere come:

$$W(x - y) = w(z - x)$$

Da cui:

$$\frac{W}{w} = \frac{z - x}{x - y}$$

Riferendola sia al soluto (E) che al solvente (S), si ottiene:

$$\frac{W}{w} = \frac{z_E - x_E}{x_E - y_E} = \frac{z_S - x_S}{x_S - y_S}$$

Dalle quali si ricavano:

$$W(x_E - y_E) = w(z_E - x_E)$$

$$W(x_S - y_S) = w(z_S - x_S)$$

E quindi vale di nuovo la regola della leva, cioè essendo  $W$  e  $w$  dei pesi (cioè delle forze) ed i termini fra parentesi dei segmenti, le due relazioni appena scritte esprimono le condizioni di equilibrio di due leve fulcrate nei due punti  $P_{1E}$  e  $P_{1S}$  rispettivamente (indicati in figura 7.4). Poiché questi due punti sono le proiezioni sui cateti del triangolo,  $P_1$  è il fulcro di una leva i cui bracci sono  $P_1P_2$  e  $P_1P_3$  rispettivamente. Pertanto il punto  $P_1$  è un punto somma che rappresenta la composizione della miscela ottenuta mescolando  $W$  e  $w$  di composizione  $P_3$  e  $P_2$  rispettivamente.  $P_1$  divide la congiungente  $P_2P_3$  in due parti tali che:

$$\overline{P_1P_2} w = \overline{P_1P_3} W$$

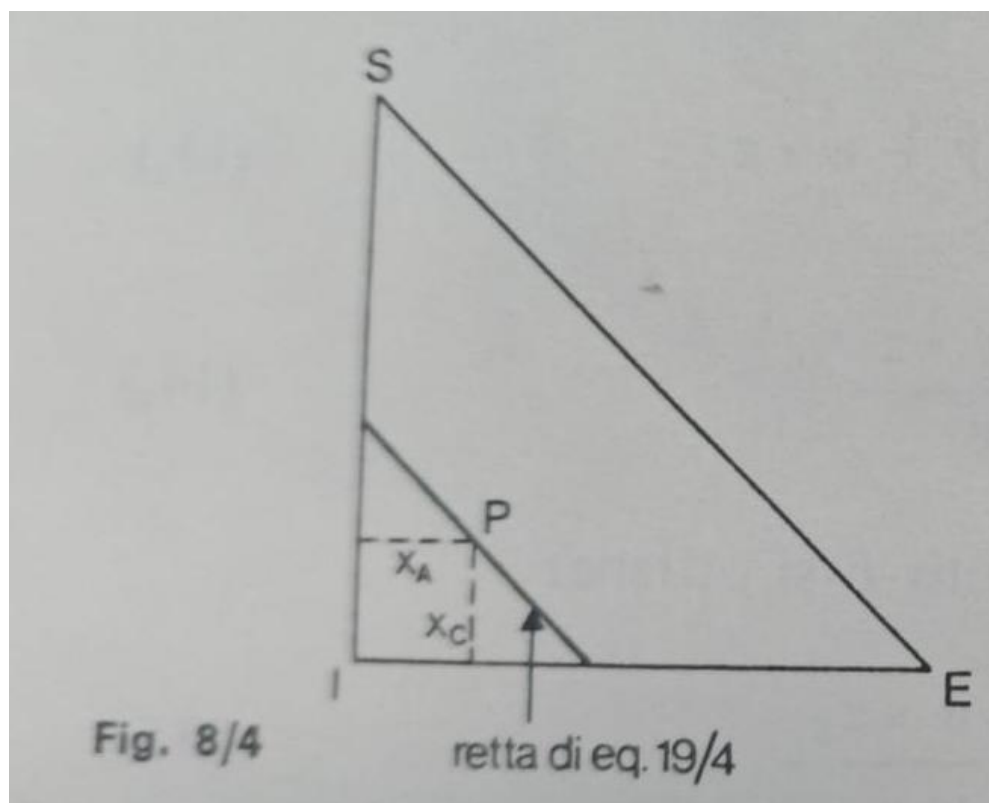
**Osservazione:** nel diagramma triangolare è possibile rappresentare miscele ternarie di contenuto costante rispetto ad un componente e variabile rispetto agli altri due. Infatti, volendo per esempio rappresentare tutte le possibili miscele che abbiano la stessa percentuale di I e percentuali variabili di E ed S, tenendo conto che la somma delle frazioni è pari ad 1, si può scrivere:

$$x_E + x_S + x_I = 1$$

La frazione molare di I è costante e la espressione si può riscrivere come:

$$x_S = -x_E + (1 - x_I) \quad (19/4)$$

se  $x_I$  è costante, questa è l'equazione di una retta di coefficiente angolare -1, parallela all'ipotenusa (figura 8.4).



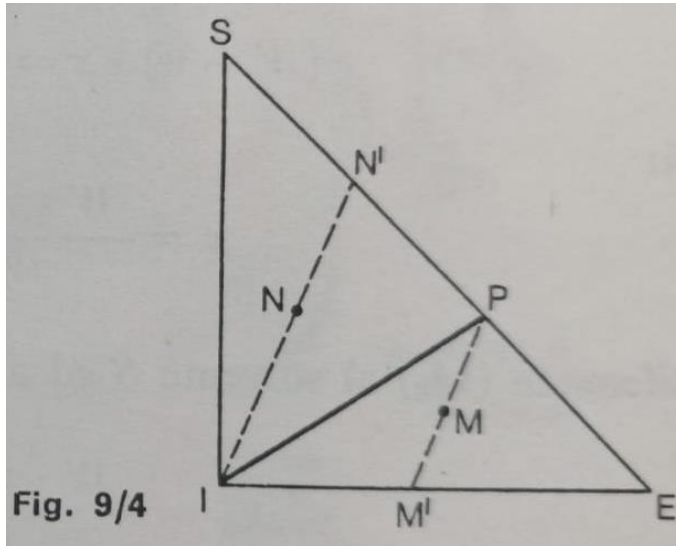
### **Studio del diagramma per estraibili liquidi**

Se l'estraibile è presente come liquido assorbito nel materiale solido da trattare, si possono avere i casi di completa e parziale miscibilità tra E ed S.

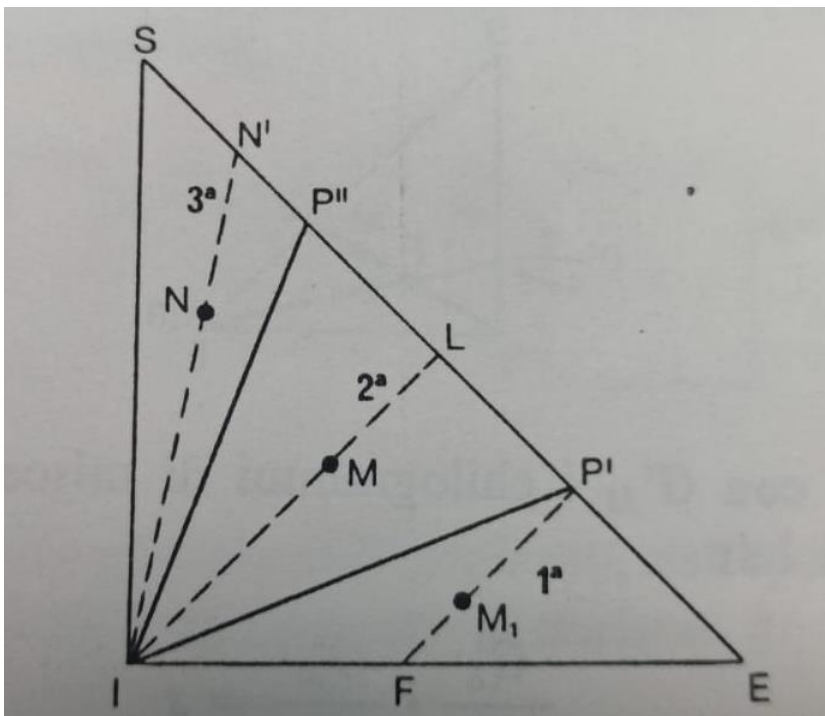
- 1) Nel caso di miscibilità in tutti i rapporti, l'intera area del diagramma rappresenta sistemi non saturi, per cui come risultato dell'estrazione si hanno una fase liquida costituita da soluzione insatura di E in S ed una fase solida costituita da I puro.
- 2) Nel caso di parziale miscibilità di E in S, se, con riferimento alla figura 9.4, *P* rappresenta il limite di saturazione di E in S ad una data temperatura, qualunque punto compreso fra *P* ed *E* rappresenta soluzioni sovrasature di E in S e qualunque punto compreso fra *P* ed *S* rappresenta soluzioni non sature.

Congiungendo *P* con *I*, il diagramma triangolare viene diviso in due triangoli *IPE* ed *IPS*. La linea *PI* rappresenta miscele con rapporto *S/E* costante e uguale a quella di saturazione, quindi un

qualsiasi punto interno al triangolo IPE (ad esempio il punto M) rappresenta un sistema nel quale si otterranno una soluzione satura di composizione P ed una fase solida (prodotto di fondo) di composizione M', contenente ancora un'aliquota di prodotto estraibile. Trattando invece sistemi il cui punto rappresentativo cade nel triangolo IPS (ad esempio N) tutto l'estraibile passa nella fase liquida di composizione N' e la fase solida risulta costituita solo da I.



- 3) Nel caso di parziale miscibilità fra E ed S (cioè esistenza di un limite di solubilità di E in S e di un limite di solubilità di S in E), il diagramma triangolare risulta diviso in tre zone come mostrato nella figura 10.4, dove i punti P'' e P' rappresentano rispettivamente il limite di solubilità di S in E e di E in S.



I sistemi la cui composizione cade nella prima zona (esempio punto  $M_1$ ) danno una soluzione di composizione P' (satura di S in E) ed un corpo di fondo di composizione F. E' il caso corrispondente a miscele che cadono nel triangolo IPE di figura 9/4. Per le quantità relative vale la regola della leva:



$$\frac{\text{peso } (P')}{\text{peso } (F)} = \frac{\overline{M_1 F}}{\overline{M_1 P'}}$$

I sistemi la cui composizione cade nella terza zona (es N) danno un corpo di fondo costituito da solo inerte ed una soluzione di composizione N'. Infine i sistemi che cadono nella seconda zona, dove cioè vi è lacuna di miscibilità fra E ed S (punto M) danno luogo a due fasi liquide di composizione P' e P'' e ad un corpo di fondo costituito dal solo inerte, cioè l'estraibile si scioglie completamente però la fase liquida risulta divisa in due fasi liquide. Di nuovo, il peso relativo delle singole soluzioni P' e P'' si calcola applicando la regola della leva ai punti P', L e P''.

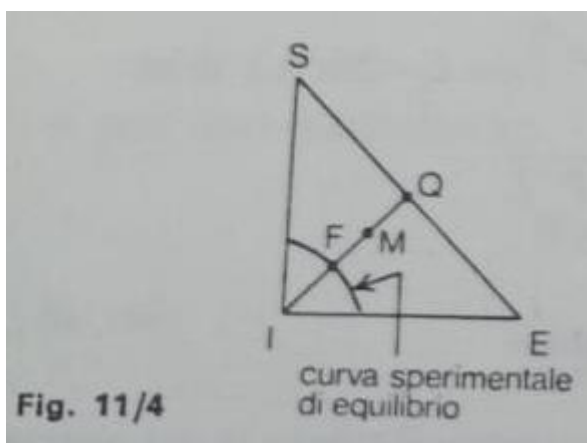
### ***La retta di equilibrio della estrazione solido-liquido***

Nella pratica, per spingere al massimo il recupero di soluto, si usa un eccesso di solvente, così da avere a che fare con soluzioni diluite di E in S. Accade però sempre che il solido trattienga una parte di soluzione, per cui il corpo di fondo nel diagramma non è più rappresentato dal vertice I, ma da un punto vicino. Per trattare quantitativamente l'estrazione è quindi necessario conoscere la composizione di equilibrio del corpo di fondo con le varie soluzioni: occorre cioè determinare la **retta di equilibrio** del corpo di fondo, cosa che in genere si fa sperimentalmente. Dato che di solito si lavora in eccesso di solvente, ci si trova nel campo della completa miscibilità di E in S. Pertanto i casi che possono verificarsi sono:

1. La quantità di soluzione trattenuta dal corpo di fondo è variabile con la composizione della soluzione (per esempio diversa affinità del corpo di fondo con S ed E);
2. La quantità di soluzione trattenuta dal corpo di fondo è indipendente dalla composizione della soluzione;
3. La quantità di solvente trattenuta nel solido è costante

#### Caso n. 1

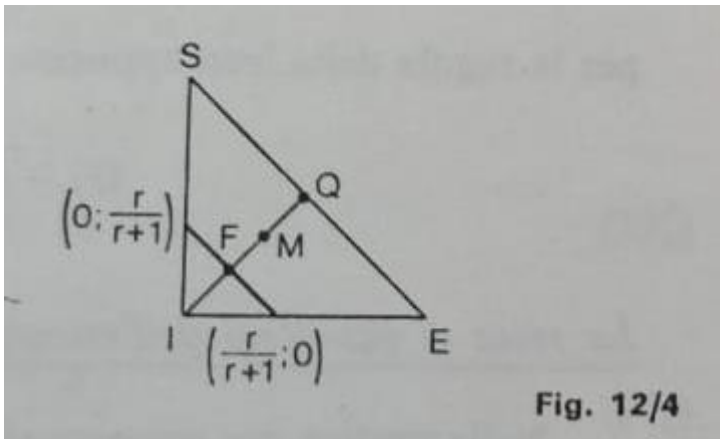
Una miscela M (figura 11.4) si decompone in un corpo di fondo di composizione F ed in una soluzione Q. Il punto F cade sulla curva indicata nel diagramma e ricavata per via sperimentale. Le quantità relative sono date dalla regola della leva.



#### Caso n. 2

È il caso di figura 12.4 che differisce dal precedente solo perché la curva di equilibrio è una retta della quale è facile ricavare l'equazione.





Se la quantità di soluzione è indipendente dalla composizione, sarà:

$$x_E + x_S = \text{cost} = x_M$$

indicando con  $r$  i Kg di soluzione trattenuti da 1 Kg di solido inerte, per ogni Kg di inerte si avranno  $1+r$  Kg di corpo di fondo:

$$x_M = \frac{r}{1+r}$$

$$x_E + x_S = \frac{r}{1+r}$$

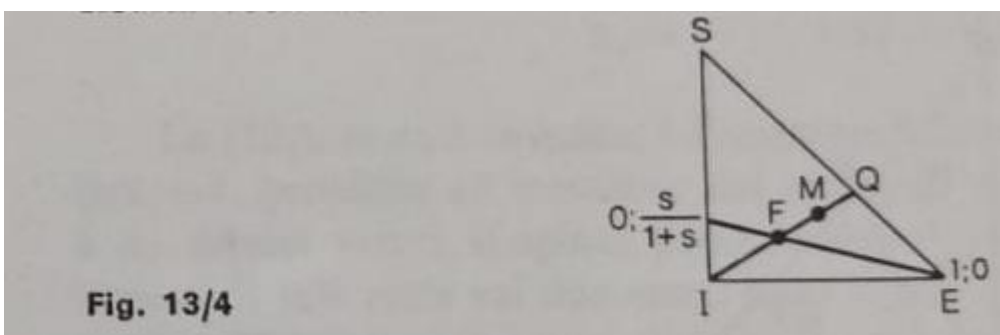
Si tratta di una retta che taglia i cateti del triangolo nei punti:

$$\left(0, \frac{r}{1+r}\right), \left(\frac{r}{1+r}, 0\right)$$

### Caso n.3

Nel caso di solvente estratto in quantità costante (figura 13.4) il rapporto fra i Kg di solvente trattenuto ( $W_S$ ) ed i Kg di inerte ( $W_I$ ) è costante:

$$\frac{W_S}{W_I} = s$$



Posto  $W_M$  il peso di miscela solida ( $I+S+E$ ) presente come corpo di fondo:

$$\frac{W_S}{W_I} \frac{W_M}{W_M} = s = \frac{W_S}{W_M} \frac{W_M}{W_I}$$

Ma  $W_S/W_M = x_S$  e  $W_I/W_M = x_I$  e quindi

$$\frac{x_S}{x_I} = s = \text{cost}$$

Poiché la somma delle frazioni ponderali vale 1,

$$x_I = 1 - (x_E + x_S)$$

$$s = \frac{x_S}{1 - (x_E + x_S)}$$

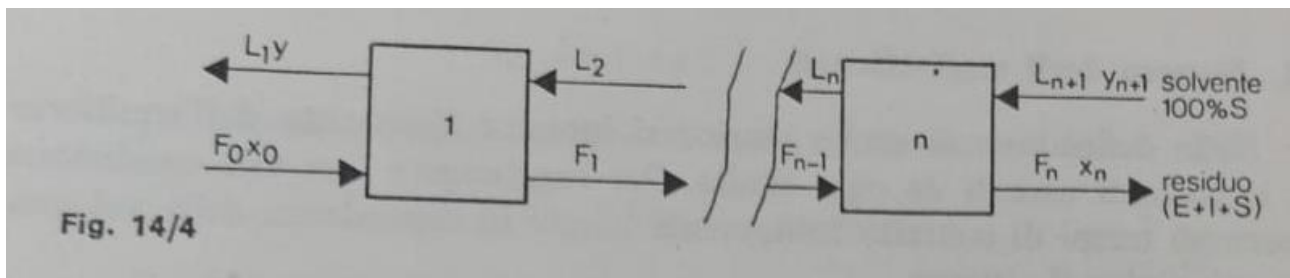
Se si ricava  $x_S$ :

$$x_S = \frac{s}{1 + s} (1 - x_E)$$

Che è l'equazione della retta di equilibrio indicata in figura.

#### Estrazione in controcorrente

Per ottenere buoni arricchimenti con risparmio di solvente si ricorre ad apparecchi in controcorrente (figura 14.4).

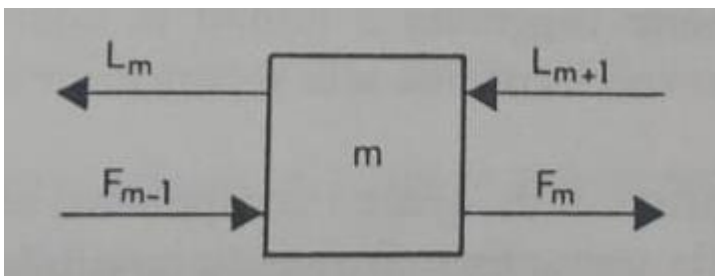


Supponiamo di non avere limiti di solubilità fra solvente ed estratto. Il solido da estrarre  $F_0$  ed il solvente fresco  $L_{n+1}$  vengono alimentati rispettivamente nel primo e nell'ultimo effetto. Come abbiamo fatto nel caso della distillazione, nelle correnti si indicano con  $F$  le portate di solido e con  $L$  quelle di liquido, con pedice che indica l'effetto da cui la corrente esce.

Il bilancio di materia globale dell'impianto è:

$$F_0 + L_{n+1} = L_1 + F_n$$

Con riferimento ad uno stadio generico, (figura 15.4) il bilancio sarà:



$$F_{m-1} + L_{m+1} = L_m + F_m$$

Dalla quale si ricava:

$$F_{m-1} - L_m = F_m - L_{m+1} \quad (29.4)$$

Nel calcolare il numero di effetti necessari per compiere un'estrazione, si procede prima alla determinazione del numero di stadi teorici e poi, attraverso il rendimento, a quelli effettivi. In un impianto funzionante in controcorrente, il numero di stadi teorici viene ricavato nell'ipotesi che le fasi uscenti da ogni stadio siano in equilibrio: che cioè la soluzione uscente da uno stadio abbia la stessa composizione di quella che aderisce al solido in esso contenuto ed avviata allo stadio successivo. Pertanto, per qualsiasi stadio  $L_n$  ed  $F_n$  sono fra loro in equilibrio. Le correnti di solido e di liquido che coesistono fra lo stadio generico  $m$  e quello  $m+1$  si dice che si trovano

**all'interstadio**. Qualunque sia l'interstadio considerato, sulla base della (29.4) si ricava che la differenza fra la corrente  $F$  in arrivo ad uno stadio e la corrente  $L$  che da esso esce è costante: essa rappresenta la **corrente risultante**. Perciò il flusso effettivo totale di materia che si sposta lungo la batteria di estrattori per un generico stadio  $m$  è data da:

$$F_{m-1} - L_m$$

Fissando come verso positivo del flusso di materia quello che va da sinistra verso destra, la corrente risultante relativa ad ogni componente (solvente, soluto e solido) può avere verso positivo o negativo. Precisamente: per il solvente ha verso negativo in quanto la quantità di solvente portata nella corrente solida  $F$  è minore di quella che esce nella fase liquida  $L$ . Per il soluto la corrente risultante ha verso positivo poiché la quantità di soluto portata via dal solvente che esce da un estrattore è minore di quella portata dal solido allo stesso estrattore. Questo è logico, dato che, al limite, le due quantità possono essere uguali. Per il solido, infine, il verso della corrente risultante è positivo, poiché la sua concentrazione nella fase liquida è nulla.

Rapportando il flusso reale di ogni componente a quello totale di materia, si ottiene il **flusso relativo di ciascun componente** ( $P$ ) verso l'ultimo estrattore di destra della batteria:

$$P = \frac{F_{m-1}x_{m-1} - L_mx_m}{F_{m-1} - L_m}$$

Cioè il rapporto fra il flusso di quel componente ed il flusso totale.

Poiché nel diagramma triangolare ogni corrente ha una sua precisa collocazione, anche il flusso  $P$  ne ha una: esso si troverà al di fuori del triangolo, nel campo di ordinate negative e di ascisse positive in quanto (come detto)  $P$  risulta negativo per il solvente (ordinate) e positivo per il soluto (ascisse). Il punto rappresentativo di  $P$  è importante per determinare il numero di stadi di un estrattore. Si ammetta infatti di alimentare un solvente quasi puro  $L_{n+1}$  (figura 16.4) in una batteria di estrattori in cui il solido entra con composizione  $x_{E0}$  e si supponga di voler estrarre il soluto in modo da ridurre la composizione del corpo di fondo alla composizione  $F_n$  indicata in figura sulla linea di equilibrio del corpo di fondo.

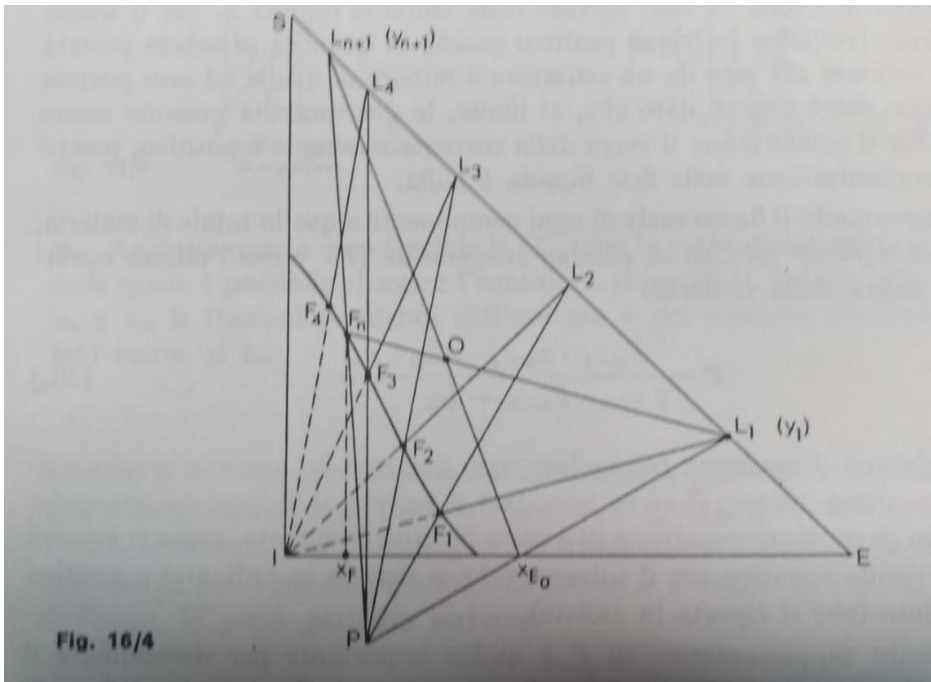


Fig. 16/4

Si supponga infine che  $L_1$  sia la composizione finale desiderata per la miscela liquida.

Guardando al sistema nel suo complesso, la corrente totale in entrata è data dalla somma di  $F_0$  ed  $L_{n+1}$  e quindi deve stare sulla loro congiungente. La corrente totale in uscita è data dalla somma di  $F_n$  ed  $L_1$  e quindi deve stare sulla loro congiungente. Se poi il sistema è allo stazionario, allora la corrente totale in entrata è uguale a quella in uscita e quindi deve stare nel punto di intersezione delle due rette individuate, cioè nel punto O.

Tracciata la congiungente

$$\overline{L_{n+1}x_{E0}}$$

Che interseca il segmento

$$\overline{F_nL_1}$$

Nel punto O fulcro di due leve ed indicati con W i pesi del solido e del solvente freschi della soluzione liquida desiderata e del corpo di fondo individuati sopra, si ha:

$$W_{L_{n+1}}\overline{L_{n+1}O} = W_{x_{E0}}\overline{Ox_{E0}}$$

Nota la portata di solido alimentata è quindi possibile calcolare la portata di liquido da alimentare al sistema. Inoltre, noto il peso totale entrante nel sistema (solido più solvente fresco = W) si ricavano il peso del solido residuo e della miscela ottenibili risolvendo il sistema di due equazioni

$$W_{F_n} + W_{L_1} = W$$

$$W_{L_{F_n}}\overline{F_nO} = W_{L_1}\overline{OL_1}$$

Tracciando ora la retta che passa per  $L_{n+1}$  ed  $F_n$ , e prolungandola fino ad incontrare la retta uscente da  $L_1$  e passante per  $x_{E0}$  si individua il punto rappresentativo di P. Questa costruzione grafica trova la sua spiegazione nel fatto che il punto P è il punto differenza relativo di due leve, di cui una fulcrata in  $x_{E0}$  ed avente come estremi  $L_1$  e P e l'altra fulcrata in  $F_n$  ed avente come estremi  $L_{n+1}$  e P. Infatti, P rappresenta la corrente risultante, ovvero ciò che resta togliendo dalla corrente  $F_0$  la

corrente  $L_1$  oppure ciò che resta togliendo la corrente  $L_{n+1}$  da  $F_n$ . Il punto P rappresenta quindi la differenza dei flussi all'interstadio, che per quanto già detto, è costante qualunque sia l'interstadio considerato (purché non vi siano aggiunte né prelievi intermedi di materia). A questo punto, si traccia il segmento  $\overline{L_1I}$  e sulla curva di equilibrio del corpo di fondo si individua il punto  $F_1$ , cioè la composizione del corpo di fondo in equilibrio con la corrente  $L_1$ . La corrente  $F_1$  incrocia nell'interstadio la corrente  $L_2$  per cui la composizione di quest'ultima si deve trovare sul prolungamento  $\overline{PF_1}$  e sull'ipotenusa (è liquida). Ripetendo il procedimento sino a quando è  $F \leq F_n$  si determinano gli stadi ideali di equilibrio. Nel caso di figura sono circa 3.7 (per estrapolazione grafica fra  $F_3$ ,  $F_4$  ed  $F_n$ ).

Il numero degli stadi effettivi sarà poi dato da quello teorico diviso per l'efficienza di ogni stadio, la quale si determina per via sperimentale a seconda del tipo di apparecchiatura.

## Estrazione liquido-liquido

La estrazione liquido-liquido o estrazione con solvente è un processo di separazione che si basa sulla differente distribuzione fra due fasi liquide dei componenti da separare. Consiste nel trasferimento di una massa del componente da separare da una prima fase liquida ad un'altra. Questa operazione, per gli scopi che si prefigge, si ricollega alla distillazione estrattiva. Nel caso della distillazione si sfrutta la mutata volatilità relativa causata dalla sostanza aggiunta al sistema iniziale, mentre nella estrazione liquido-liquido si sfrutta la diversa solubilità dei componenti di un sistema rispetto ad una certa sostanza scelta opportunamente. L'estrazione liquido-liquido ha quindi delle similitudini con la distillazione. In entrambi i casi le sostanze da separare hanno una concentrazione diversa nelle due fasi (nella distillazione fase liquida e fase vapore). Nel caso della distillazione, la seconda fase (quella vapore) è formata esclusivamente dai componenti della fase liquida iniziale. Invece, nel caso della estrazione LL si deve aggiungere il terzo componente (il solvente di estrazione B). Quindi il solvente entra nel bilancio di materiale del processo ed il suo comportamento nei confronti delle sostanze da separare è decisivo ai fini del processo. Le due operazioni possono essere usate a complemento una dell'altra, nel senso che in certi casi può essere conveniente iniziare una separazione come estrazione e completarla come distillazione. Questo abbinamento conviene soprattutto quando il componente che si intende recuperare è molto diluito nel sistema di partenza. Così per esempio, l'acido acetico viene recuperato da soluzioni molto diluite operando inizialmente un'estrazione con acetato di etile e poi distillando la nuova soluzione ottenuta. In questo modo si ha un gran risparmio energetico, perché la massa che deve essere fatta bollire è molto ridotta rispetto a quella di partenza.

### Confronto con la distillazione

In genere l'estratto si separa dal solvente per distillazione e poi si ricicla B all'estrattore. In qualche caso la azione selettiva del solvente viene usata nella fase di distillazione, che genera il riflusso per l'estrattore (vedi distillazione estrattiva o distillazione azeotropica).

Nella estrazione di sali metallici (vedi dopo) la purezza è spesso raggiunta aggiustando il pH. L'estrazione è un processo isoterma, generalmente fatto a T e P ambiente.

### Stadi dell'estrazione liquido-liquido

L'estrazione liquido-liquido si sviluppa sempre in tre stadi che consistono nel:

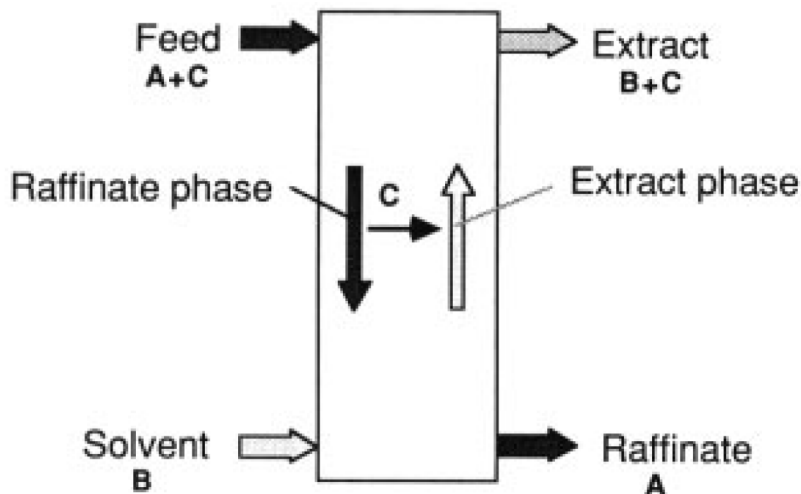
- Stabilire un intimo contatto fra solvente e soluzione
- Separare le due fasi che vengono a formarsi
- Recuperare e riutilizzare il solvente

In genere il recupero del solvente si fa per distillazione, mentre le altre due fasi si fanno in estrattori che possono operare in continuo o discontinuo.

Nel caso discontinuo, un semplice contenitore munito di agitatore funzionerà sia da miscelatore che da decantatore, mentre se si opera in continuo, la miscelazione e la separazione si effettuano gradualmente in vari estrattori disposti in equi o controcorrente. In entrambi i casi si ottengono due fasi che sono **l'estratto** (fase che contiene il componente che si intendeva recuperare) ed il **raffinato** (che contiene gli altri componenti e parte del solvente). Nel caso di estrazione discontinua, dopo aver allontanato le due fasi, l'operazione di estrazione può ricominciare nel medesimo apparecchio, utilizzando solvente fresco e nuova miscela di partenza, oppure l'estratto stesso, se lo si vuole ulteriormente arricchire. Se si dispone di un certo numero di estrattori, l'operazione può essere avviata con un certo sfasamento negli stessi, in modo da renderla semicontinua.

### Definizioni

Le fasi formano zone immiscibili con una ben definita area interfacciale o possono essere parzialmente miscibili una nell'altra. Le fasi sono costituite da sostanze individuali (i componenti) e fluiscono come correnti liquide all'interno di un estrattore, secondo lo schema riportato in figura 1. Vogliamo estrarre C e raffinare A usando il solvente B. quindi lungo la colonna si ha un passaggio di C dalla fase "raffinato" verso la fase "estratto".



**Figure 1.** Principles of extraction – streams, phases and components

Questo rappresentato nello schema è un caso ideale, nel quale il solvente B estrae completamente il liquido C dal liquido A. In generale, ovviamente il solvente B non sarà completamente selettivo nei confronti di C, ma ci sarà una ripartizione di C nei due solventi. Inoltre, in generale nella estrazione sono coinvolti più di 3 componenti. Per semplificare la trattazione, definiamo i componenti principali:

**Alimentazione** (ad un sistema di estrazione liquido-liquido) è la soluzione che contiene i componenti che devono essere separati.

Il **componente chiave** (Key) di questa fase liquida dalla quale si deve estrarre il soluto è indicato con la lettera A.

Il **soluto** è indicato con la lettera C.

Il **solvente** (di estrazione) è indicato con la lettera B se è un composto puro, ma più in generale contiene già piccole quantità di A e C perché deriva da un sistema di recupero e riciclo.

**Estratto** è la fase liquida che esce *dall'estrattore*. L'estratto contiene prevalentemente B e C, ma anche piccole quantità di A.

Il **raffinato** è la fase liquida che rimane della alimentazione dopo che questa è stata in contatto con il solvente di estrazione. Quindi il raffinato è costituito principalmente da A, con piccole quantità di B e C.

### Condizioni di equilibrio

Quando si ha a che fare con tre liquidi, A, B e C, si possono presentare i seguenti casi:

1. A, B e C sono completamente miscibili, quindi si formano soluzioni omogenee in tutti i rapporti e questo significa che B non può essere utilizzato per estrarre C da miscele A+C;
2. A, B e C sono parzialmente miscibili e si formano due o tre miscele fra loro parzialmente miscibili;
3. B è parzialmente miscibile con A e completamente miscibile con C. Si formano allora due miscele fra loro parzialmente miscibili contenenti entrambe i componenti A, B e C.
4. B è immiscibile con A e allora si formano due miscele, una di C in A ed una di C in B, che hanno diverso tenore di C;

I casi 3 e 4 sono quelli di maggior interesse per l'estrazione e quindi sono quelli di cui ci occuperemo in seguito.

### Applicazioni della estrazione LL

In genere si ricorre a questa tecnica quando le tecniche principali che sono la distillazione e la cristallizzazione non sono applicabili o sono troppo costose. La estrazione LL si usa anche quando i composti da separare sono sensibili alla T (es. antibiotici) o poco volatili (es. sali minerali). I principali impieghi industriali sono:

1. Separazione di sistemi con temperature di ebollizione simili (es. aromatici da una miscela di idrocarburi)
2. Separazione di composti ad alta T di ebollizione e bassa concentrazione da soluzioni acquose (es. fenolo)
3. Separazione di miscele con alte T di ebollizione (es. vitamine)
4. Separazione di composti sensibili alla temperatura (acrilati, biotecnologie)
5. Separazione di miscele azeotropiche (es. acqua-etanolo, acido acetico o acido formico da soluzioni acquose)
6. Estrazione di composti organici da soluzioni saline (es. caprolattame)
7. Estrazione di sali da soluzioni polimeriche (resine chetoniche, polioli) o acquose (es. rame)



## Rappresentazione grafica degli equilibri di fase

### Diagrammi triangolari

I diagrammi triangolari (Figura 2) sono quelli che si usano per rappresentare i sistemi a 3 componenti. Ogni possibile composizione di una miscela ternaria corrisponde ad un punto del diagramma. Ogni angolo del diagramma rappresenta un composto puro e nel lato opposto la sua frazione ponderale è nulla, cioè il lato opposto rappresenta la miscela binaria degli altri due componenti.

La proporzione dei componenti individuali di una miscela si ottiene nel modo seguente:

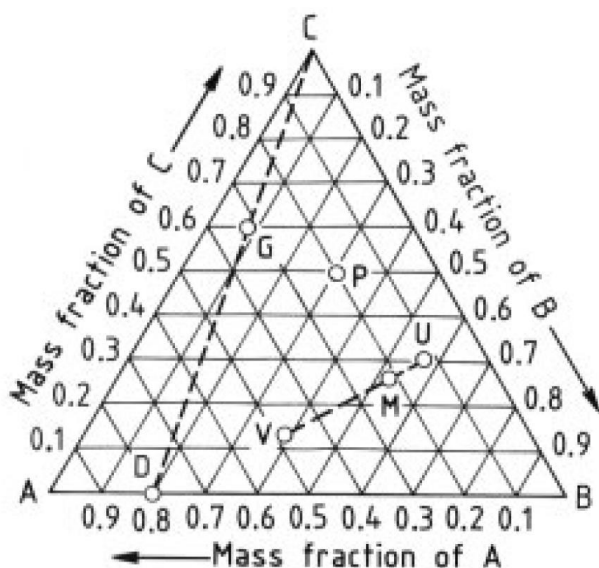
La frazione ponderale di un composto è data dalle linee parallele al lato opposto al suo vertice (quello della miscela binaria che non lo contiene), le quali vanno da composizione pari a 0 Kg/Kg (lato opposto) sino ad 1 Kg/Kg nell'angolo. Per esempio, il punto P di Figura 2 ha composizione 0.5 kg/kg C, 0.2 kg/kg A, e 0.3 kg/kg B.

Per il diagramma triangolare valgono le seguenti regole:

se si aggiunge un composto C ad una miscela p. es. di 0.8 kg/kg A e 0.2 kg/kg B (punto D), allora la composizione della miscela ternaria deve cadere sulla linea retta DC. Su questa linea (e su tutte le linee che passano da un angolo, il rapporto fra gli altri due componenti (quelli che non formano l'angolo) è costante.

Se si mescolano una miscela di composizione U ed una di composizione V, allora la miscela corrispondente cade sulla linea UV. La sua composizione si ottiene dividendo la linea UV in rapporto inverso rispetto alle rispettive quantità (regola della leva). Per esempio, la miscela M contiene 3 parti di U ed una parte di V. La miscela G contiene 3 parti di C ed 2 parti di D.

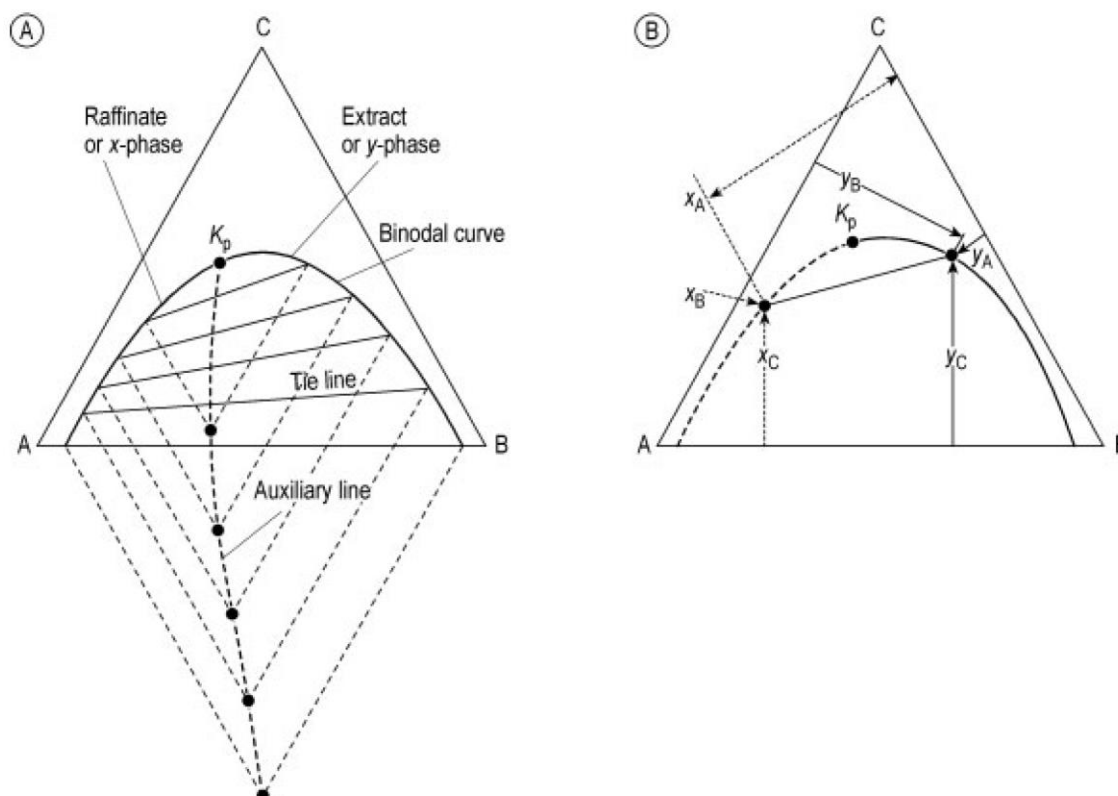
I dati di concentrazione corrispondenti ad un punto (es. punto G: 0.6kg/kg C, 0.08 kg/kg B, 0.32 kg/kg A; con rapporto  $B/A = 1/4$ ) valgono indipendentemente dall'essere quella miscela omogenea o separata in due o più fasi.



**Figure 2.** Triangular diagram for representation of a three-component system

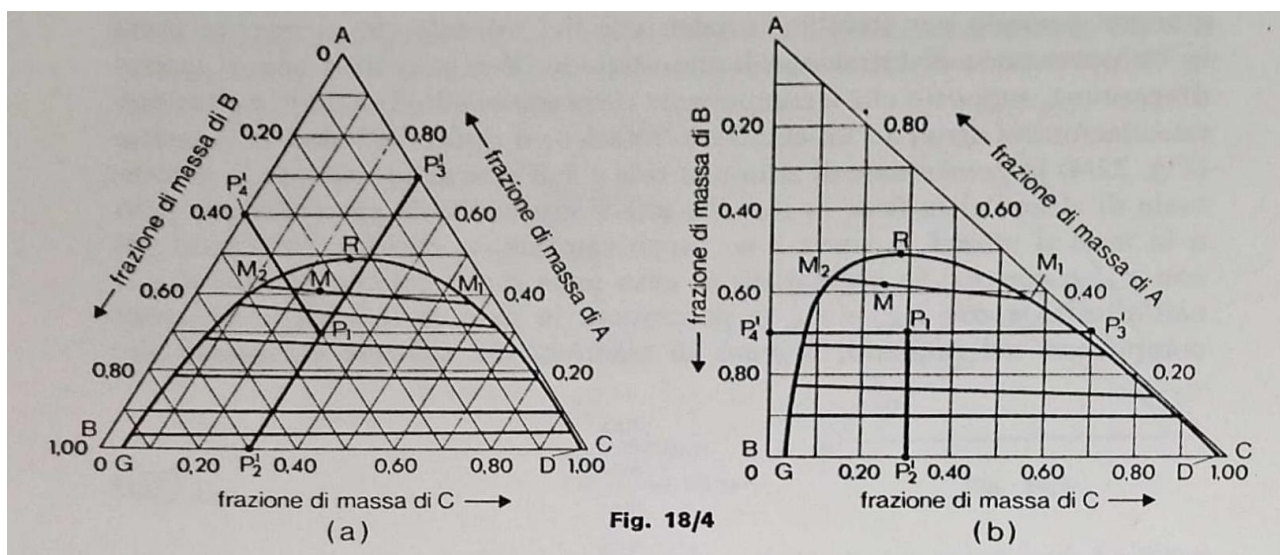
Sui diagrammi si possono rappresentare linee di vario genere come p. es. linee di egual densità, punto di ebollizione, o altri dati fisici, come anche le linee che indicano i limiti di solubilità, cioè linee di confine per le fasi. Visto che solo miscele ternarie con limiti di solubilità hanno senso per sistemi di estrazione LL, questa linea che delimita le regioni monofasiche e bifasiche è particolarmente importanti e viene detta **curva binodale** (Figura 3). Ogni punto della curva binodale (fatta eccezione solo per il plait point in sistemi con una curva binodale completa, vedi sotto) è in equilibrio con un altro punto binodale. Le linee che connettono due punti in equilibrio sono dette *tie lines*. Tutte le miscele che corrispondono ad un punto di una tie line si separano in due fasi, le cui composizioni sono date dai punti terminali delle tie lines (quelli sulla curva binodale) e le rispettive quantità si calcolano con la regola della leva (Figura 3B). I dati di equilibrio devono essere determinati sperimentalmente per ogni combinazione di composti.

Linee parallele ai lati del triangolo CB e AC rispettivamente, disegnate a partire da punti equivalenti allo stesso equilibrio (vedi Figura 3A) producono una linea ausiliaria sfruttando la quale si possono costruire tutte le possibili tie lines (sempre come mostrato in Figura 3A).



**Figure 3.** Definitions of phase equilibria and mass fractions in a triangular diagram  
A) Phase equilibria; B) Mass fractions

I diagrammi triangolari, come abbiamo visto, possono essere del tipo equilatero o rettangolare isoscele. Un esempio qualitativo di confronto di questi diagrammi è riportato in figura 18.4. I due diagrammi si riferiscono alla stessa temperatura ed alla stessa terna di componenti, i quali formano due miscele di liquidi parzialmente miscibili fra loro.



**Fig. 18/4**

Dalla figura vediamo che:

- A è miscibile sia con B che con C in qualunque rapporto;
- B e C sono fra loro parzialmente miscibili ed i limiti di solubilità sono dati dal punto D (solubilità di B in C) e dal punto G (solubilità di C in B).

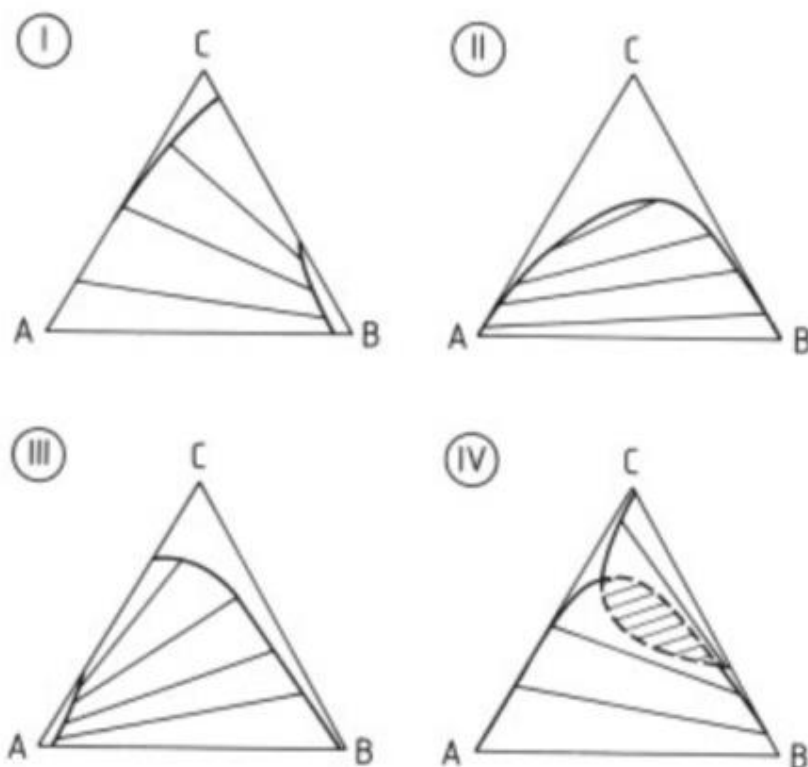
La Figura 4 mostra diversi tipi equilibri di fase rappresentati in diagrammi triangolari. In ogni sistema con una curva binodale completa (detto *diagramma chiuso*, vedi caso II di Figura 4) i punti terminali delle tie lines sono sempre più vicini sino a che arrivano a coincidere in quello che è detto *plait point*. Questo ultimo rappresenta una fase singola che non si separa in due fasi.

Il tipo I è detto *diagramma aperto*, nel quale B non è completamente miscibile con le sostanze da sciogliere. La capacità di un solvente di questo tipo è quindi bassa e questo di solito corrisponde ad una elevata selettività.

Nel tipo II la sostanza da estrarre (C) è completamente miscibile sia con A sia con B. questa forma di diagramma di estrazione di solito si trova in situazioni dove C ed A sono presenti all'incirca in quantità uguali. Se in questo caso la concentrazione di C nella miscela AB è troppo alta (maggiore del plait point) il sistema forma una fase unica e la estrazione non è possibile.

Il tipo III mostra un sistema nel quale C ha un limite di miscibilità con A (ed A ce l'ha con B). la concentrazione di C nella fase ricca di B è quindi sostanzialmente maggiore rispetto alla alimentazione (cioè le tie lines sono molto inclinate rispetto alla direzione del lato AB). È il diagramma tipico per estrazioni da acque di scarto.

Il tipo IV è un diagramma aperto nel quale si formano 3 fasi liquide nell'intervallo intermedio di concentrazione (quello tratteggiato).



**Figure 4.** Various types of phase equilibria in ternary systems

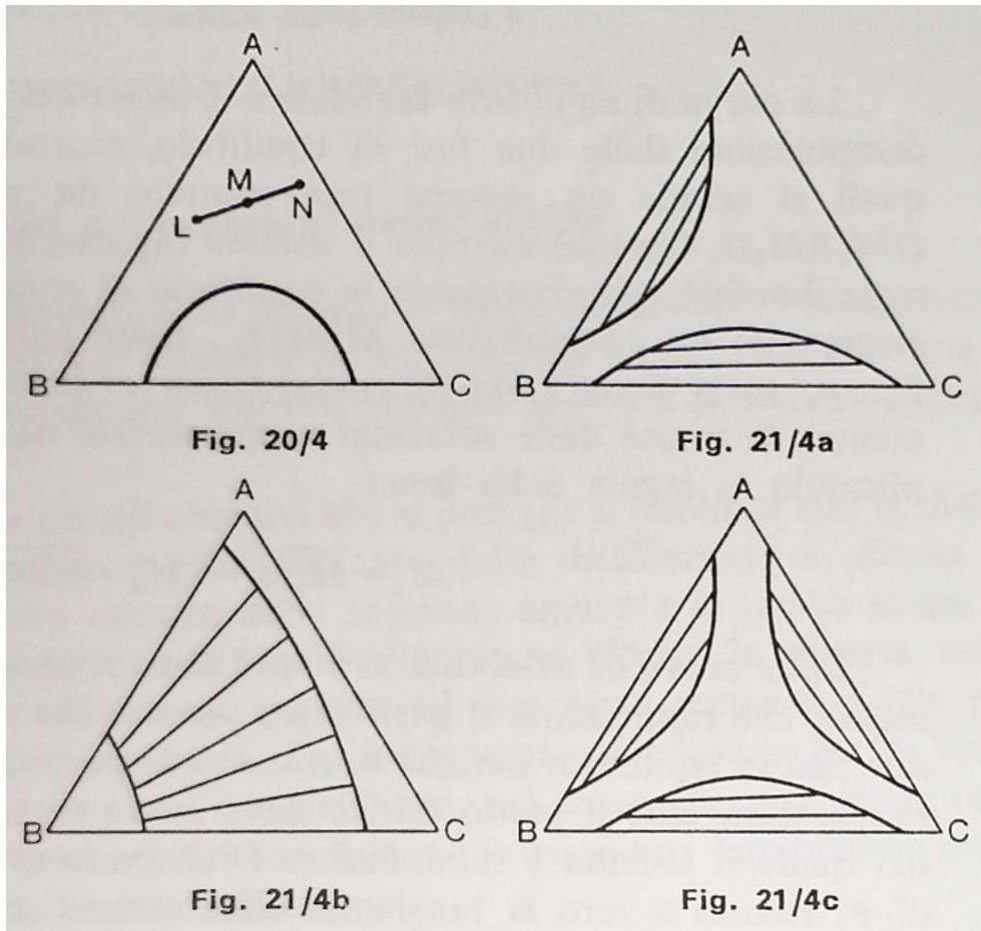
Type I: Open system, miscibility gap between the key component of the solvent (B) and solute C

Type II: Closed system, C is completely miscible with the key component of the feed (A) and the key component of the extraction solvent (B)

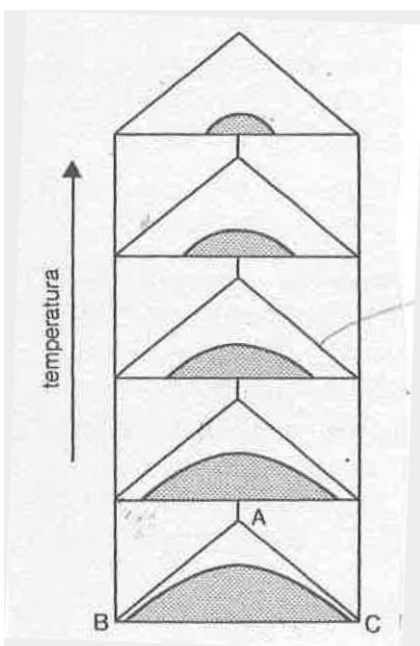
Type III: Open system, miscibility gap between A and C

Type IV: System with formation of three phases

La figura 21.4 mostra altre possibili situazioni di zone di immiscibilità e relative tie-lines (dette rette di coniugazione in italiano).



In genere la pressione non ha molto effetto sulla curva binodale (a meno di andare a valori molto elevati). Al contrario, l'influenza della temperatura può essere molto importante. Tanto minore è la temperatura, e maggiore sarà l'area della zona bifasica.

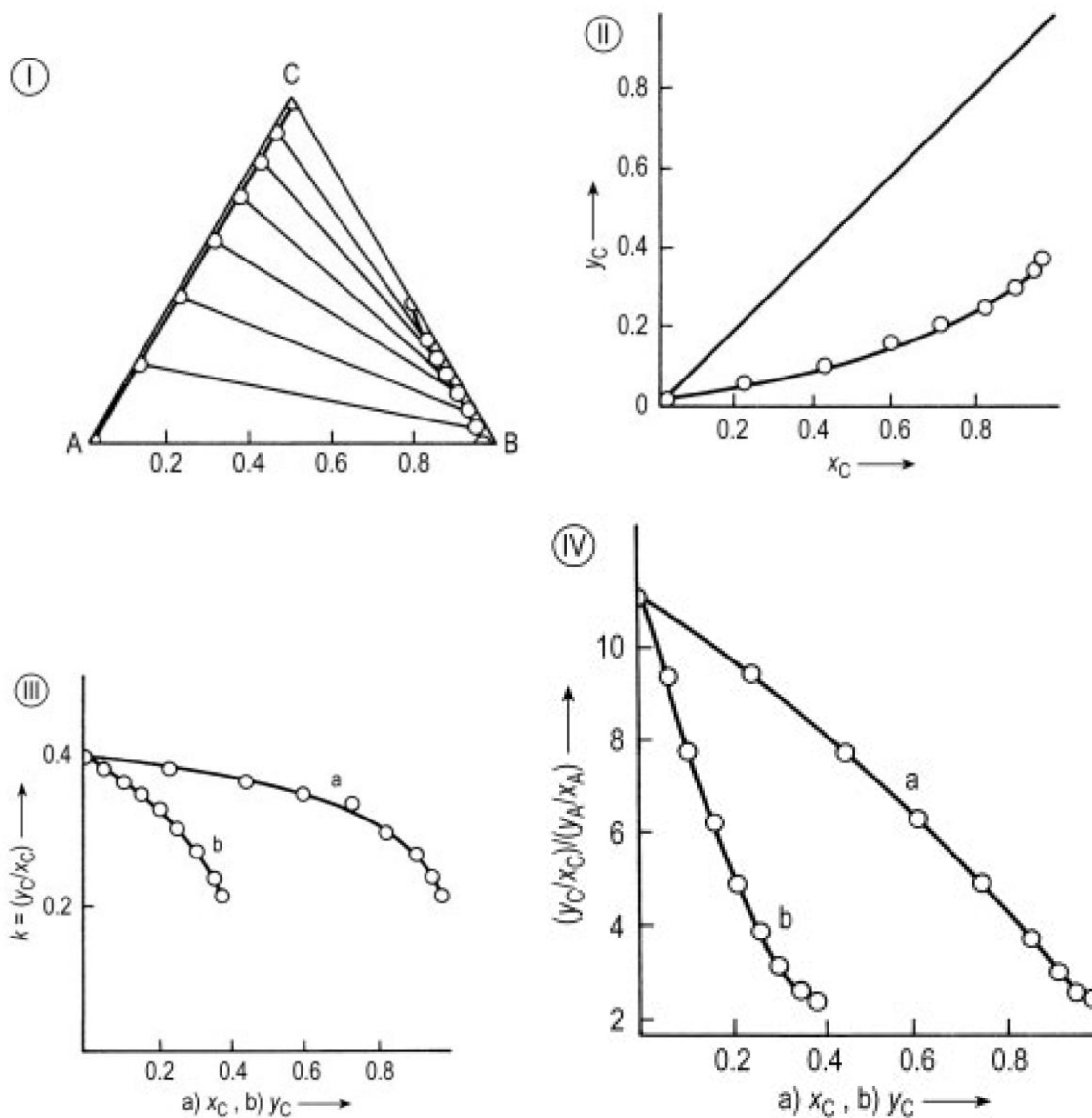


Per la regola delle fasi ( $v=C-f+1$ ), all'equilibrio per un sistema isobaro bifasico a tre componenti si hanno due gradi di libertà. Ciò comporta ad esempio, che se si fissa la concentrazione di una delle due fasi, l'altra non potrà essere determinata se non si fissa il valore della temperatura. Stabilite invece sia la temperatura che la pressione operativa e la composizione di una delle due fasi in equilibrio, anche la composizione dell'altra fase sarà nota in modo univoco, poiché il grado di varianza del sistema si riduce a zero. Invece, nella zona monofasica, permane un grado di libertà.

#### Altre possibili rappresentazioni grafiche

I sistemi liquidi bifasici a 3 componenti si possono anche rappresentare in diagrammi con coordinate rettangolari. In molti casi questa scelta è conveniente per esempio perché è più facile fare i calcoli. Le forme più importanti sono riportate nelle Figure 5, 6 e 7. Nel diagramma di equilibrio (II) nelle Figure 5-7 sono riportate in ordinata la frazione ponderale di C ( $y_C$ ) nella fase ricca di B ed in ascissa la corrispondente frazione ( $x_C$ ) nella fase ricca di A. E' in qualche modo l'analogo dell'equilibrio di fase liquido-vapore che abbiamo visto nella distillazione. Fa vedere la relazione fra equilibrio e condizioni operative. I diagrammi di tipo III nelle Figure 5-7 sono i diagrammi di distribuzione, cioè mostrano i rapporti fra i composti estratti (benzene, caprolattame e fenolo) in funzione della loro frazione ponderale nelle frazioni ricche in A e in B. Il rapporto di distribuzione  $k$  (in ordinata) indica quanto meglio (o peggio) il componente estratto è solubile nella fase ricca in B piuttosto che in quella ricca in A. Si tratta quindi di un importante criterio per scegliere un solvente. La curva che mostra la frazione ponderale nella fase ricca di A (curva a) si può vedere come la variabile di riferimento, nel senso che nello stadio di alimentazione corrisponde grosso modo alla concentrazione iniziale dell'alimentazione. Questa curva indica la resa nell'uscita del raffinato. Dall'altro lato, invece la curva (b) cioè  $k$  in funzione di  $y_C$  ha il vantaggio che permette un confronto rispetto al carico del solvente. Conviene sempre rappresentare entrambe le curve perché la loro utilità dipende molto dall'intervallo di concentrazioni utilizzate operativamente. Infine il diagramma di selettività (IV nelle figure 5-7) riporta il rapporto fra i due rapporti di distribuzione in funzione della frazione ponderale di C nella fase ricca in A (curva a) o in B (curva b). Sarebbe il corrispondente della volatilità relativa nella distillazione ed è una misura della selettività del solvente.

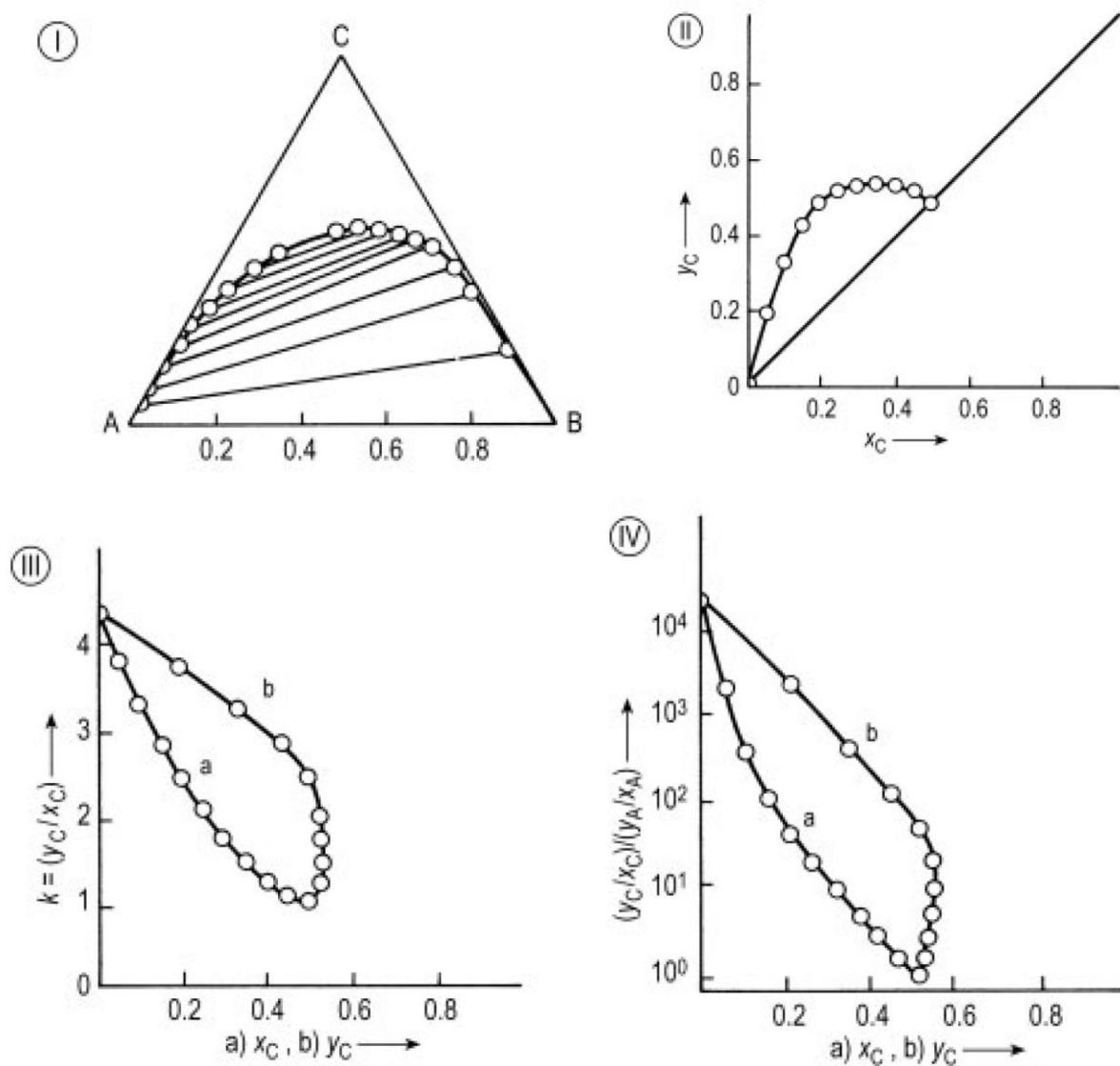




**Figure 5.** Representation of phase relationship of the ternary system heptane (A), diethylene glycol (B), benzene (C), at 20 °C. All data refers to mass fractions.

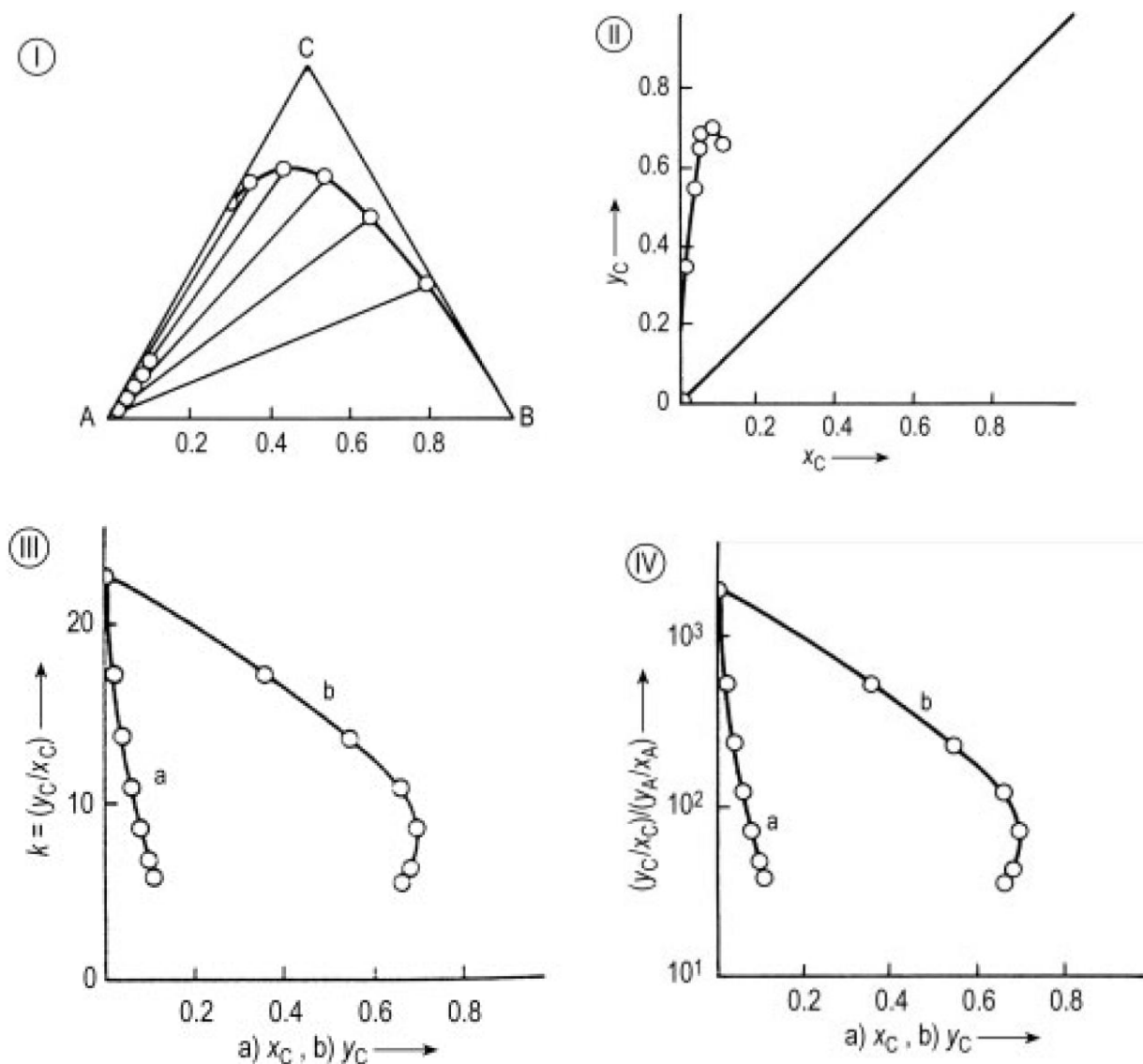
I) Triangular diagram; II) Equilibrium diagram; III) Distribution diagram; IV) Selectivity diagram





**Figure 6.** Representation of phase relationship of the ternary system trichloroethylene (A), water (B), caprolactam (C), at 20 °C. All data refers to mass fractions.

I) Triangular diagram; II) Equilibrium diagram; III) Distribution diagram; IV) Selectivity diagram



**Figure 7.** Representation of phase relationship of the ternary system water (A), butyl acetate (B), phenol (C), at 20 °C. All data refers to mass fractions.

I) Triangular diagram; II) Equilibrium diagram; III) Distribution diagram; IV) Selectivity diagram

## Selezione del solvente

La scelta del solvente migliore è uno dei problemi più difficili e la decisione finale ha grande effetto sulla economicità del processo. Il solvente deve soddisfare due principali requisiti:

1. Deve avere un limite di miscibilità con la fase ricca in A
2. Deve essere un miglior solvente di C di quanto non lo sia per A.

Una possibile strategia per individuare il miglior solvente è quello di far ricorso alla polarità (ricordando la regola “il simile scioglie il simile”). Tanto maggiore è la differenza di polarità fra due liquidi e tanto maggiore è la probabilità che abbiano un limite di miscibilità. Il liquido da

estrarre avrà una concentrazione maggiore nella fase del liquido al quale è più vicino come polarità. Ma le cose non sono così semplici da potersi basare solo sulla scala di polarità, nel senso che diverse coppie di liquidi possono dare intervalli di miscibilità diversi anche con differenze di polarità simili. Per esempio, anilina, fenolo ed acetone hanno un gap di miscibilità sia con acqua che con esano che fra loro sono del tutto immiscibili. Acetone, etanolo e diossano, che hanno polarità simile, sono miscibili sia con acqua che con esano. Contano quindi anche altri fattori come per esempio la forma e dimensione delle molecole.

In generale, per le estrazioni LL, la proprietà più importante di un solvente è la sua *selettività*, ovvero quanto meglio rispetto ad A riesce a sciogliere il soluto C e come si può vedere dalle figure 5-7 III, la selettività dipende fortemente dalla concentrazione. Altra cosa importante è la *capacità* del solvente, definita come il coefficiente di distribuzione di C fra la fase ricca in B e quella ricca in A, il che determina la quantità di solvente che deve essere riciclato. Può capitare che un solvente con gran selettività abbia bassa capacità e viceversa. Tanto maggiore è la dimensione dell'impianto e tanto più conta la capacità per la economia del processo.

Oltre a questi requisiti di base, ce ne sono anche altri che comunque occorre considerare per la selezione del solvente e che aiutano a ridurre il range delle possibilità. Per esempio è importantissima la disponibilità del solvente nelle quantità necessarie e ad un prezzo economico. Poi occorre reperire i dati relativi alla *T di ebollizione*, densità, viscosità etc. Il punto di ebollizione è importante perché di solito l'estratto C si separa da B per distillazione e ovviamente fa comodo che i due punti di ebollizione siano abbastanza diversi fra loro. La *densità* è importante per avere una buona differenza di densità fra le due fasi, in modo che siano facili da separare. In questo senso i composti clorurati sono utili per la loro elevata densità, mentre se serve un solvente di bassa densità si può cercare fra gli idrocarburi saturi o gli eteri. La *stabilità termica* è anche molto importante e spesso difficile da reperire come dato di letteratura. Se il solvente tende a subire fenomeni degradativi, allora andrà reintegrato ed al tempo stesso prevista una fase di rimozione dei prodotti di decomposizione che potrebbero contaminare il prodotto finale o avere effetti corrosivi sui materiali dell'impianto. La *viscosità* deve essere il più piccola possibile, perché questo favorisce il trasferimento di massa e la separazione di fase, ma questa è meno importante come proprietà rispetto alle precedenti. La *tensione superficiale* è un altro aspetto importante perché influenza la quantità di energia necessaria per produrre una buona dispersione delle gocce. Alta tensione superficiale dà luogo alla formazione di gocce stabili e richiede più energia. Un solvente con una buona tensione superficiale riduce il rischio di produrre un'emulsione. In questo discorso si inserisce un'altra scelta importante e cioè quale usare come fase disperdente e quale come fase dispersa. Questo perché la direzione del flusso di materia influenza la tensione superficiale e questo può favorire o inibire la coalescenza delle gocce. In altri termini, la fase da disperdere è quella che impedisce la coalescenza e permette di avere la maggiore area interfacciale possibile. E poi ci sono altri aspetti come la infiammabilità, la tossicità, corrosività, etc.

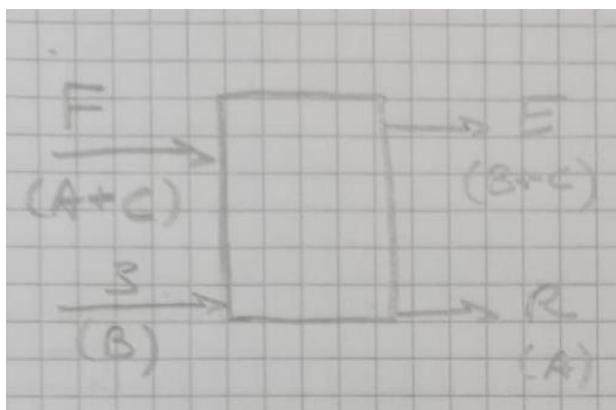
## Calcolo degli stadi teorici

### Sistemi di calcolo

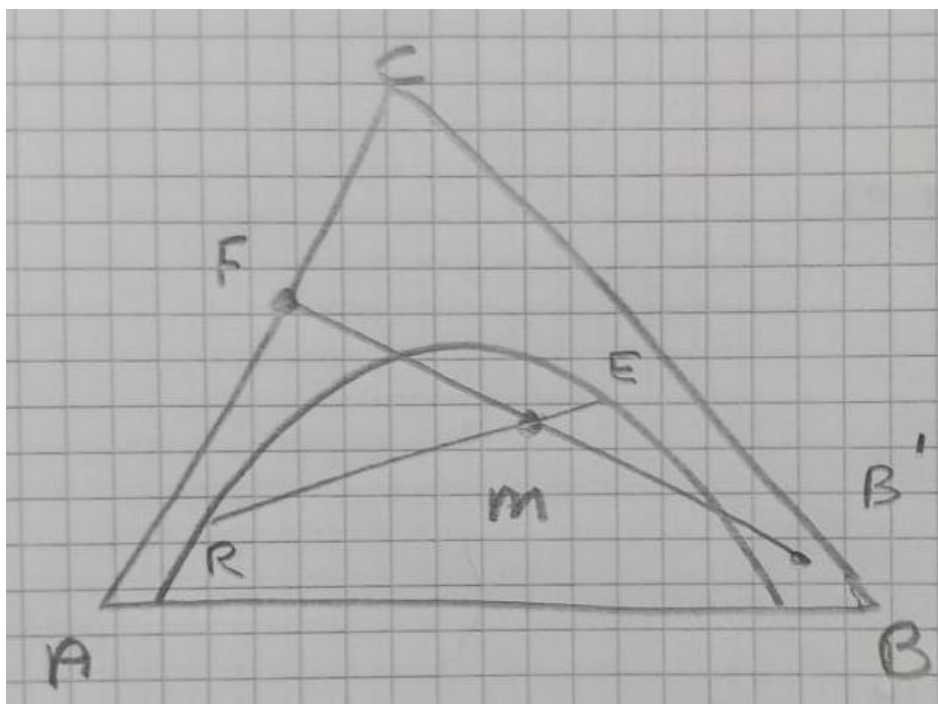
Disponendo del diagramma ternario completo, della composizione della miscela dalla quale si vuole fare l'estrazione ed i dati di estratto e raffinato ai quali si vuole arrivare, si possono calcolare gli stadi teorici di equilibrio. Ovviamente questo calcolo dipende dal modo in cui si intendono coordinare gli stadi. Distinguiamo quindi una serie di casi possibili:

### Contatto singolo o multiplo in equicorrente con i due solventi parzialmente miscibili

Lo schema dell'operazione per contatto singolo è riportato nella figura seguente.

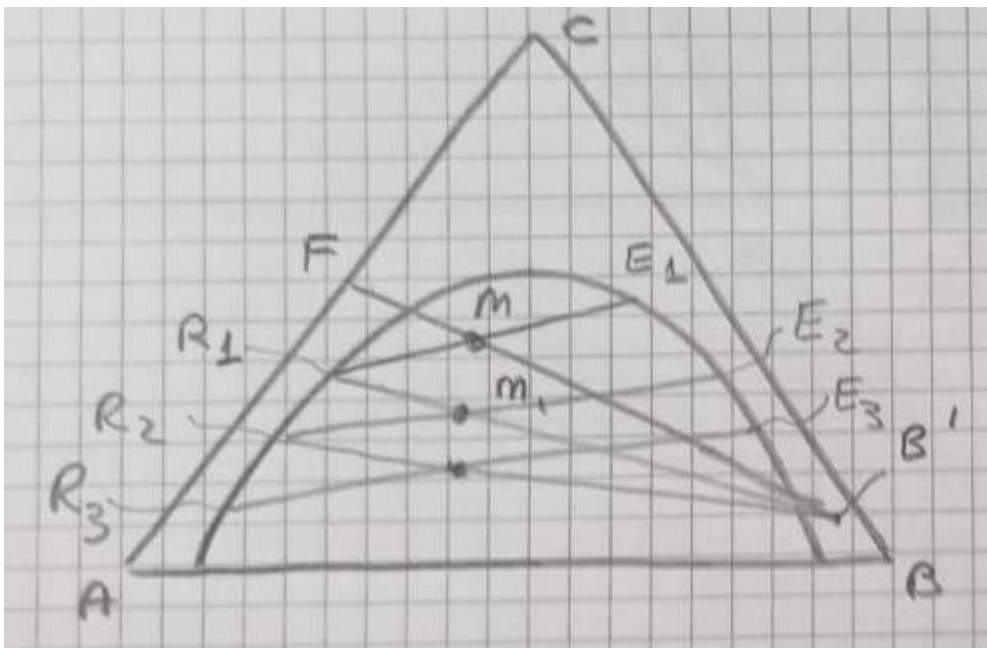
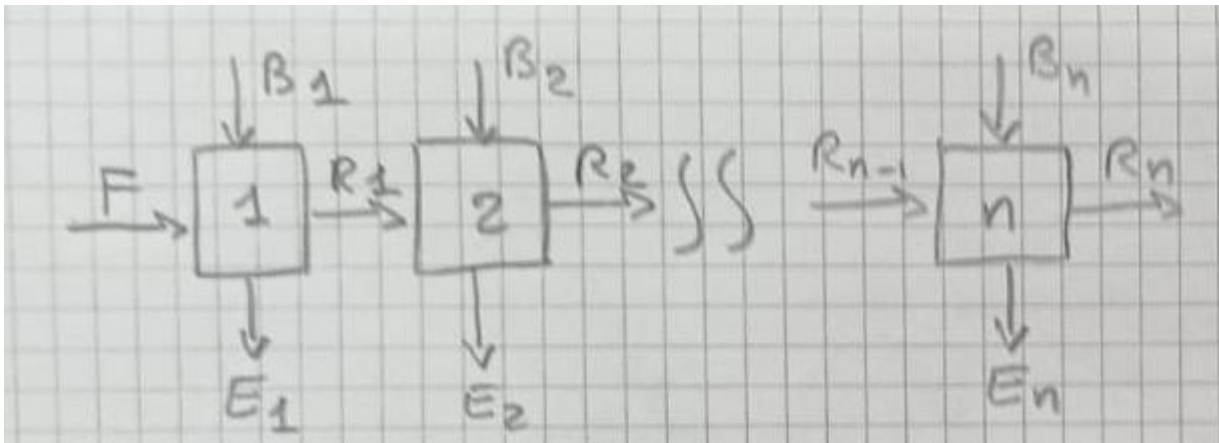


Supponendo che la miscela da raffinare sia costituita dai soli componenti A e C (C=soluto) e che il solvente B usato non sia puro, la rappresentazione della estrazione in singolo stadio è quella di Figura seguente, nella quale B' rappresenta proprio il solvente non puro.

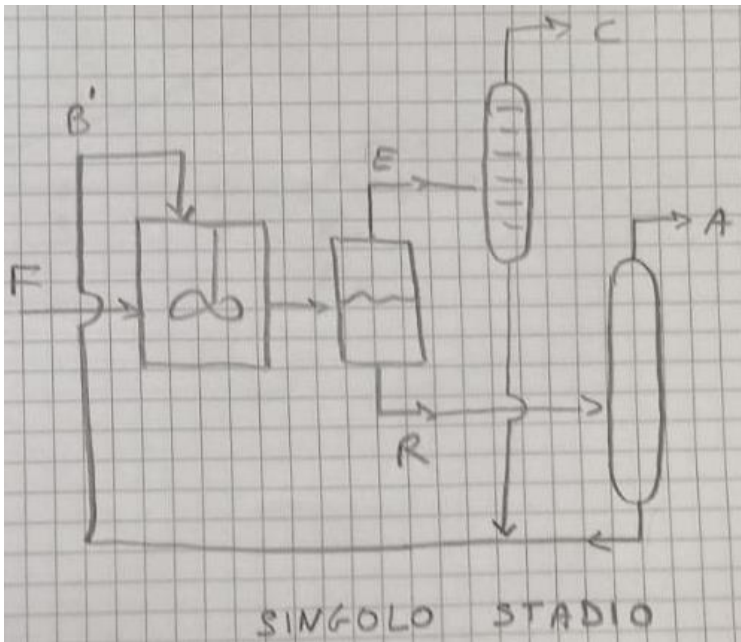


Dalla miscelazione di F e B', con la regola della leva, si trova la composizione della miscela complessiva risultante (M). Poiché questa cade nella zona di immiscibilità, si separa nelle due miscele R ed E individuate dalla tie line passante per M. Nel diagramma sono indicati anche i punti D e G. Il punto D rappresenta la minima quantità di solvente che si deve aggiungere per entrare nella zona di immiscibilità (senza la qual cosa non si potrebbe fare la estrazione). Usando una quantità di solvente tale che la miscela sia data da D, si avrebbe solo il raffinato, senza l'estratto. Per contro, il punto G rappresenta la massima quantità di solvente che si può aggiungere. Se se ne mette di più, si ha l'estratto senza il raffinato.

Se il raffinato uscente da uno stadio viene utilizzato come alimentazione per uno stadio successivo e quindi messo in contatto con altro solvente fresco (Figura seguente), si ha l'estrazione in equicorrente a due stadi, che poi possono diventare di più procedendo allo stesso modo.

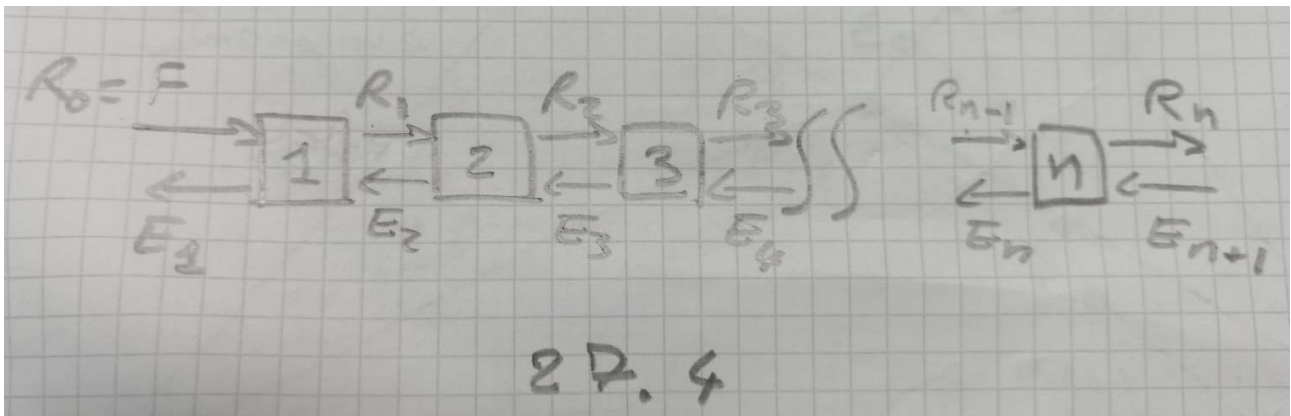


Nel caso rappresentato nella figura, le quantità di solvente utilizzato in ogni stadio sono diverse fra loro. La serie di punti M deve sempre cadere nella lacuna di miscibilità. Come si vede dalla figura, il raffinato  $R_1$  è più ricco in C del raffinato  $R_2$  che a sua volta lo è di meno di  $R_3$  etc. Quindi, tanto maggiore è il numero di stadi utilizzati e tanto più povero di C sarà il raffinato finale. Poiché sia nell'estratto che nel raffinato è comunque presente del solvente B, per il recupero di quest'ultimo si può procedere per distillazione, per esempio come mostrato in Figura 26.4 (nella quale si è ipotizzato che B sia meno volatile di A e di C).



### Controcorrente multistadio con solventi parzialmente miscibili

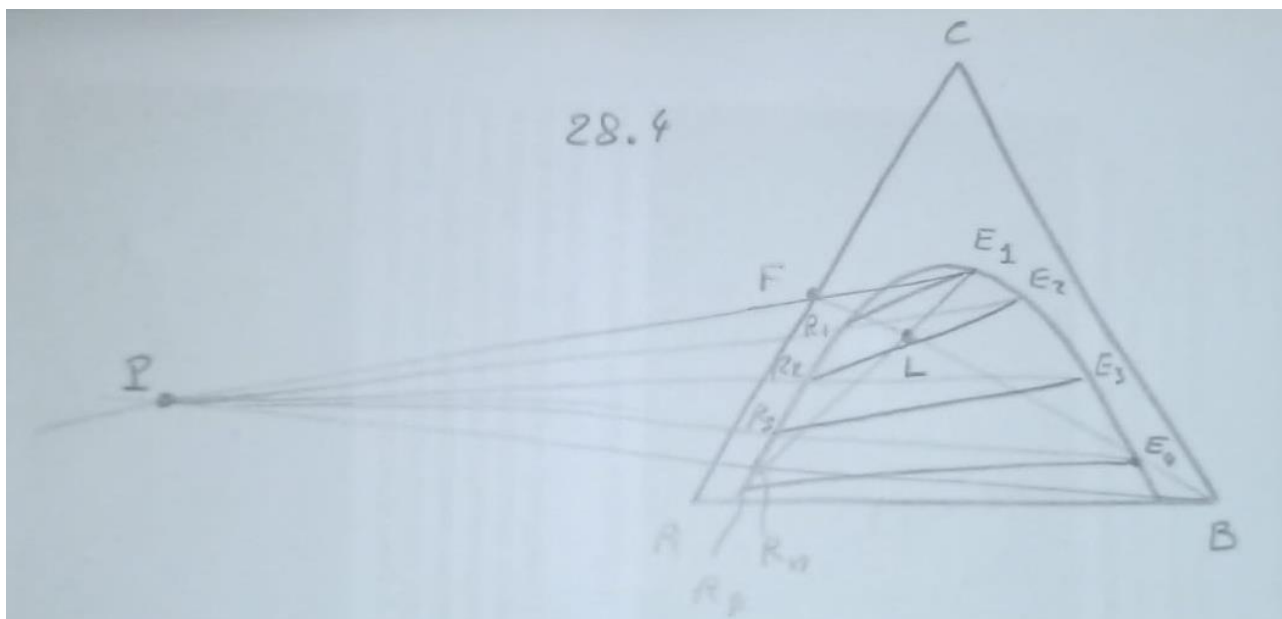
Lo schema della batteria è quello di figura 27.4.



Il primo miscelatore viene alimentato con la soluzione di A in C, indicata con F, che dà luogo al raffinato  $R_1$  che costituisce la alimentazione dello stadio 2 dal quale esce il raffinato  $R_2$  che alimenta il terzo stadio etc. fino al miscelatore  $n$  da cui esce il raffinato  $R_n$ . Il miscelatore  $n$  viene alimentato con solvente fresco ( $B=E_{n+1}$ ) il quale alimenta successivamente, sotto forma di estratto, i vari miscelatori in ordine inverso, fuoriuscendo dal primo estrattore come estratto finale. Nello schema si suppone che B provenga da un ipotetico  $n+1$ -esimo estrattore in modo da poter usare i pedici in maniera coerente.

La soluzione del problema è mostrata in Figura 28.4.





Il bilancio di materia per un qualsiasi stadio (in questo caso l'ultimo) è:

$$R_{n-1} + E_{n+1} = R_n + E_n$$

Che si può anche scrivere come:

$$R_{n-1} - E_n = R_n - E_{n+1}$$

Ogni membro di questa espressione esprime la differenza fra le correnti esistenti in un interstadio, ovvero esprime la corrente risultante di cui si è parlato per il caso della lisciviazione. La corrente risultante determina il flusso di materia verso destra ( $R_{n-1} > E_n$ ) o verso sinistra ( $R_{n-1} < E_n$ ) nella batteria di estrattori. Ragionando come si è fatto per la lisciviazione, il solvente B deve stare prevalentemente nell'estratto e quindi avrà una corrente negativa. A avrà di sicuro una corrente positiva e lo stesso vale per C del quale almeno una piccola parte non viene estratta. Con riferimento allo stadio zero,  $P = F - E_1$  rappresenta quindi la quantità netta di materia in entrata o in uscita dall'estrattore 1, per cui P deve stare sulla congiungente di F ed  $E_1$ . Analogamente, P deve stare sulla congiungente di  $R_n$  ed  $E_{n+1}$  (B puro). Si trova quindi P per via grafica. Applicando la regola della leva, ovvero facendo i bilanci di materia, si ricavano le quantità delle varie correnti.

Poiché in condizioni di regime, se non si fanno aggiunte né prelievi di materia, in un punto intermedio qualsiasi della batteria di estrattori la corrente risultante è uguale per tutti gli interstadi, il punto P è unico e comune a tutti gli stadi (vedi figura).

Il bilancio di materia globale è:

$$F + B_{n+1} = F + B = E_1 + R_n$$

Per cui le congiungenti di BF e  $E_1R_n$  si incontrano nel punto L che è detto punto somma (perché rappresenta la somma delle correnti F,  $E_{n+1}$  ed  $E_1$ ,  $R_n$ ). L è il fulcro di due leve in base alle quali è possibile calcolare il rapporto ponderale fra l'alimentazione ed il solvente (F,  $E_{n+1}$ ) ed anche fra il raffinato e l'estratto ( $R_{n+1}$ ,  $E_1$ ).

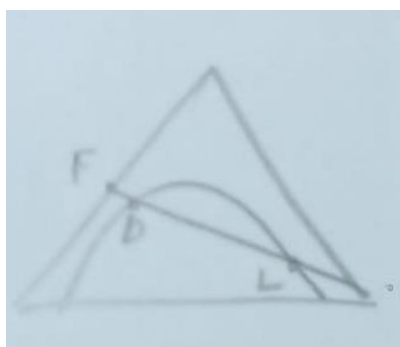
Una volta determinato il punto P, la determinazione grafica degli stadi teorici è molto semplice. Noto  $E_1$ , si trova  $R_1$  con la tie line, poi si traccia la retta da P ad  $R_1$  e si trova  $E_2$ , etc. Quando il



raffinato che si trova in equilibrio con l'estratto ha un contenuto in A minore o uguale a quello richiesto, il procedimento è concluso e si ha il numero di stadi teorici (nel caso di figura sono 4).

### Casi limite

Fissato F, aumentando la quantità di solvente il punto L si sposta verso B. Ciò comporta, per un certo  $R_n$ , l'abbassamento del punto  $E_1$  sulla curva binodale, per cui il punto P si allontana sempre di più. Quando la linea  $\overline{E_1F}$  è parallela alla  $\overline{BR_n}$ , P è all'infinito. Aumentando ulteriormente la quantità di solvente, il punto P viene a trovarsi sulla congiungente  $\overline{R_nB}$  dalla parte del vertice B e si avvicina tanto di più quanto più solvente si usa. Per  $E_1=G=L$  si è alla massima quantità di solvente utilizzabile. Al contrario, diminuendo la quantità di solvente, quando la retta  $\overline{E_1F}$  coincide con la tie line si instaura una condizione di equilibrio fra estratto e raffinato, per cui non è più possibile effettuare l'estrazione.



### Estrazione con solvente immiscibile

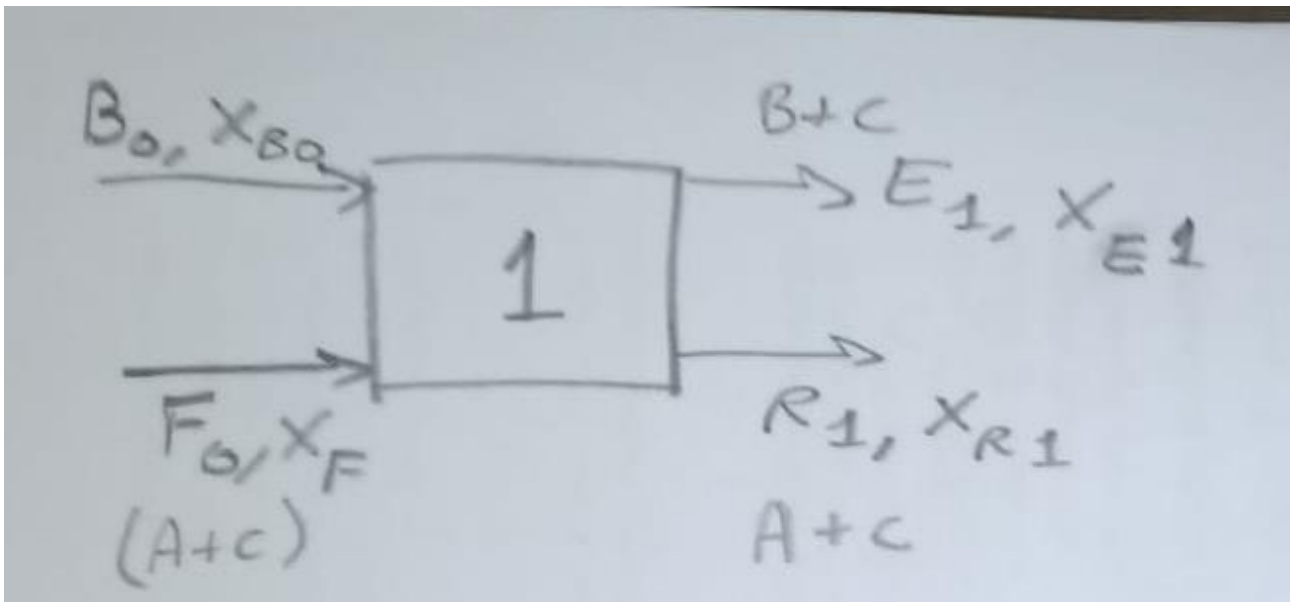
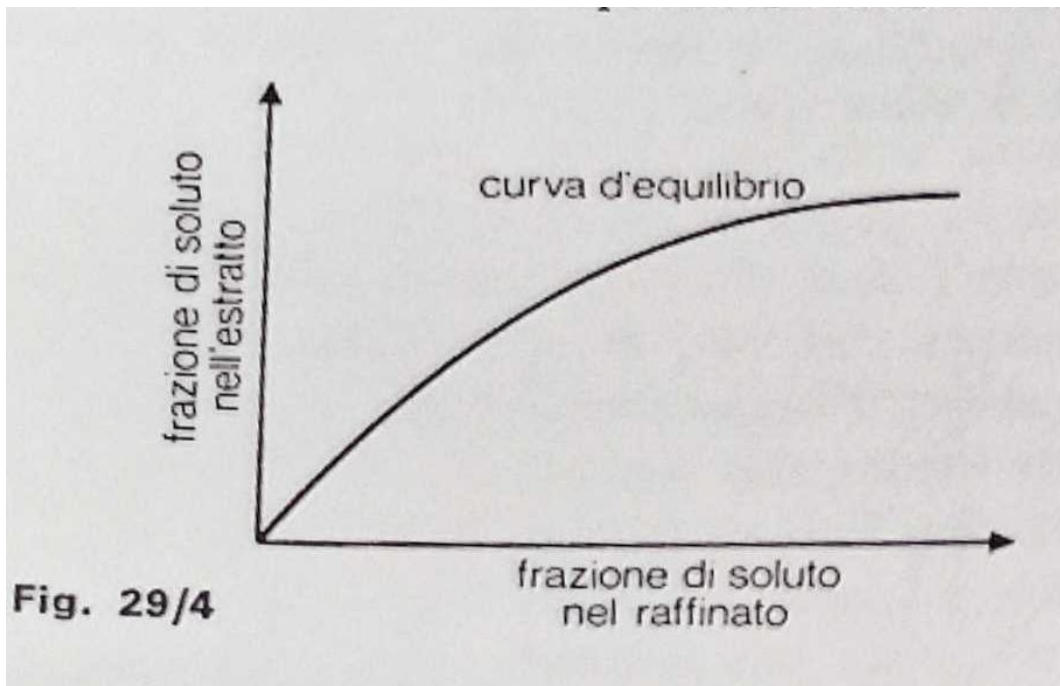
Supponiamo che il solvente B sia completamente immiscibile con A. La distribuzione del soluto C nei due solventi A e B in questo caso è regolata dalla legge di ripartizione di Nernst secondo la quale il rapporto delle concentrazioni delle due soluzioni è costante. Si può scrivere ad esempio:

$$C_{CB}/C_{CA}=K_c$$

Dove  $C_{CB}$  è la concentrazione di C in B,  $C_{CA}$  la concentrazione di C in A e  $K_c$  è la costante di ripartizione.

### Contatto multiplo equicorrente con i due solventi immiscibili fra loro

Il problema relativo a questo caso non richiede l'uso del diagramma triangolare, ma di un diagramma ad assi ortogonali (figura 29.4) che riporti sull'asse delle ascisse la frazione in massa di soluto nel raffinato e sulle ordinate la frazione nell'estratto. Questo diagramma deve contenere anche la curva di equilibrio, costruita sperimentalmente o mediante la costante di ripartizione. Quindi, note le quantità relative dei due solventi, disponiamo di un diagramma che ci dice in che proporzioni il soluto si ripartisce nei due.



Con riferimento ad un generico stadio di estrazione, così come rappresentato nella figura qui sopra, indichiamo con  $C$  il composto da estrarre, con  $F_0$  **la portata di A nella corrente di alimentazione**, cioè quella che contiene  $C$  disciolto in  $A$  e con  $B_0$  **la portata di corrente del liquido estrattore**. Indichiamo infine con  $x$  le frazioni molari del liquido  $C$  nelle varie correnti, così come riportato nella figura. Inviando le correnti  $F_0$  e  $B_0$  nell'estrattore, a seguito di miscelazione si ha scambio di materia e passaggio di soluto  $C$  dal solvente  $A$  al solvente  $B$ , per cui le correnti in uscita risultano costituite da:

- Un estratto costituito dalla massa  $E_1$  di solvente  $B$  cui risulta associata la frazione di massa  $x_{E1}$  di soluto  $C$  ( $x_{E1} > x_{B0}$ )
- Un raffinato formato dalla massa  $R_1$  di solvente  $A$  cui rimane associata la frazione  $x_{R1}$  di soluto ( $x_{R1} < x_F$ )

Considerando che i due liquidi sono immiscibili, le correnti  $F_0$  e  $R_1$  sono uguali, così come lo sono le correnti  $C_0$  ed  $E_1$ . Il bilancio di materia per il soluto C è il seguente:

$$B_0 x_{B0} + F_0 x_F = E_1 x_{E1} + R_1 x_{R1}$$

Se il liquido estrattore all'inizio non contiene C, il bilancio diventa:

$$F_0 x_F = E_1 x_{E1} + R_1 x_{R1}$$

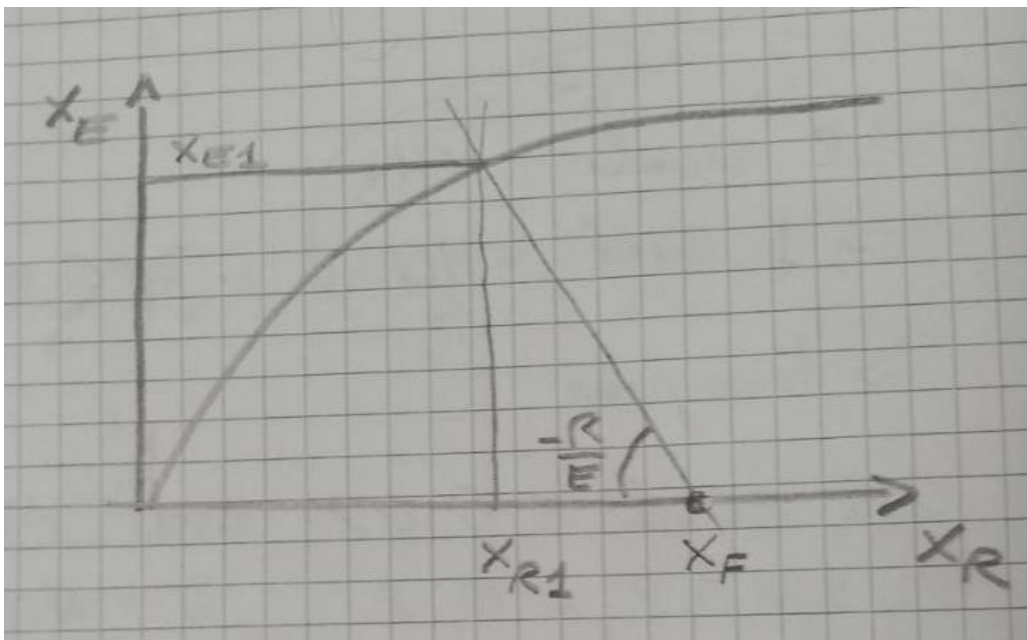
In base alla costanza delle due portate, possiamo eliminare i pedici e riscrivere il bilancio nella forma:

$$R x_F = E x_{E1} + R x_{R1}$$

Da cui si ricava:

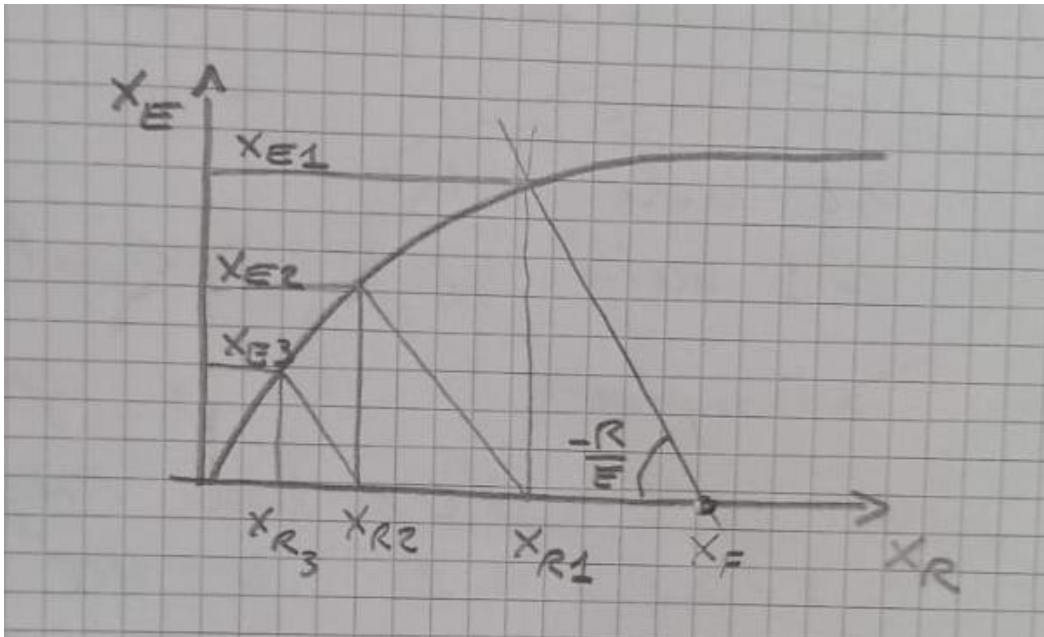
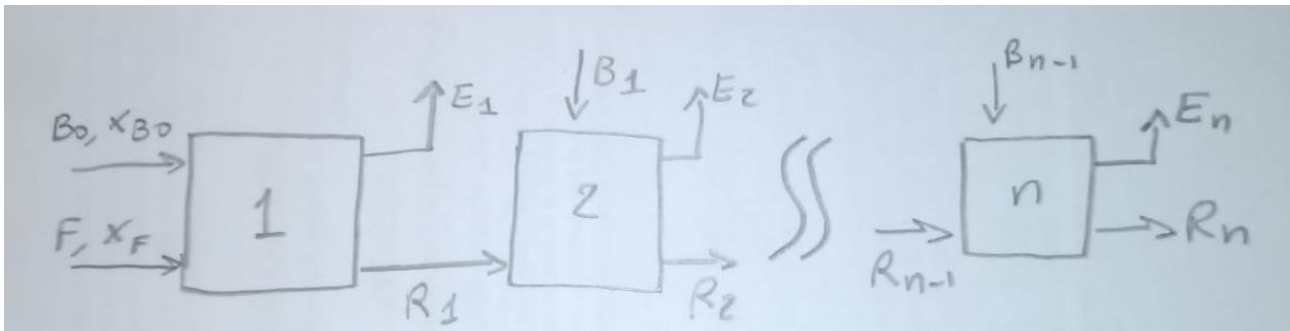
$$\frac{x_{E1}}{x_{R1} - x_F} = -\frac{R}{E}$$

questa operazione può essere rappresentata nel modo seguente sul diagramma cartesiano:



Il punto  $(x_{R1}, x_{E1})$  deve stare sulla curva di equilibrio ed appartiene alla retta di pendenza  $-R/E$  passante per il punto  $(x_F, 0)$  che rappresenta la composizione della alimentazione.

A questo punto, se il raffinato  $R_1$  così ottenuto viene messo in contatto con altro solvente estrattore in un secondo miscelatore, si può ripetere il bilancio e trovare una nuova retta partente da  $x_{R1}$  (questo punto infatti ora rappresenta la alimentazione), la quale con la pendenza risultante dal bilancio di materia, taglierà la curva di equilibrio in  $E_2$  e si può continuare impostando di volta in volta il bilancio di materia e ricavandosi la pendenza delle rette fino a raggiungere le condizioni richieste al termine dell'operazione di estrazione:



Notare che in questo caso la pendenza della retta non è necessariamente la stessa da stadio a stadio perché ogni volta si immette una nuova corrente di B.

Se la terna di sostanze segue la legge di ripartizione, la funzione che lega la composizione delle fasi è una retta di equazione (adattata ai simboli appena usati)

$$x_E = K_c x_R$$

Il calcolo del numero di contatti necessari potrà essere fatto nel modo seguente:

Riprendendo il bilancio di materia al primo contatto (supposto solvente B fresco):

$$R x_F = E x_{E1} + R x_{R1} = E K_c x_{R1} + R x_{R1} = x_{R1} (E K_c + R)$$

Da cui:

$$x_{R1} = x_F \left( \frac{R}{E K_c + R} \right)$$

Se al secondo contatto vengono aggiunti al raffinato  $R_1 x_{R1}$  altri E Kg di solvente estrattore B, avremo un estratto di composizione  $x_{E2}$  ed un raffinato di composizione  $x_{R2}$ . Il bilancio di materia per il componente C al secondo estrattore è:

$$R x_{R1} = E x_{E2} + R x_{R2} = E K_c x_{R2} + R x_{R2} = x_{R2} (E K_c + R)$$

Ovvero

$$x_{R2} = x_{R1} \left( \frac{R}{EK_c + R} \right) = x_F \left( \frac{R}{EK_c + R} \right)^2$$

Procedendo analogamente per i contatti successivi, per il contatto generico  $n$  sarà:

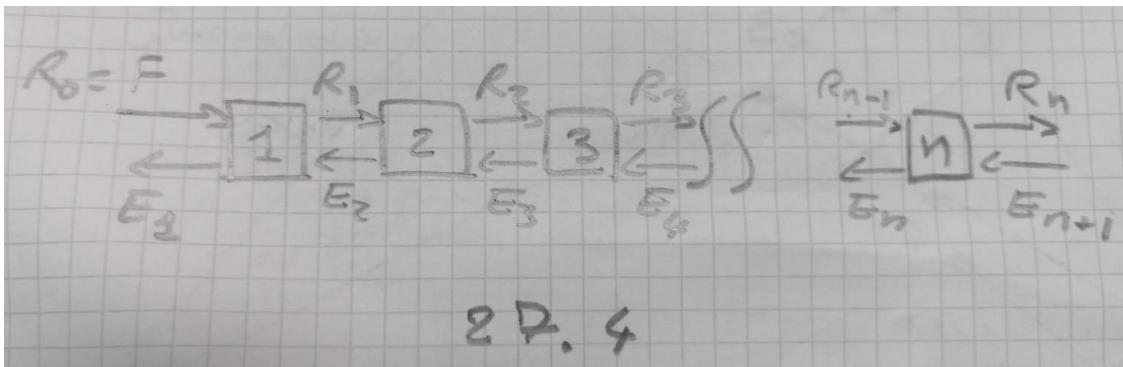
$$x_{Rn} = x_F \left( \frac{R}{EK_c + R} \right)^n$$

Dalla quale, nota la composizione finale del raffinato che si vuole ottenere, si ricava il numero di stadi necessari:

$$n = \frac{\ln \left( \frac{x_{Rn}}{x_F} \right)}{\ln \left( \frac{R}{EK_c + R} \right)}$$

Estrazione multistadio in controcorrente con i due solventi immiscibili

Riprendiamo lo schema di figura 27.4 del quale conserviamo anche i simboli.



Per trovare la composizione delle varie correnti, scriviamo i bilanci di materia, tenendo presente che poiché i due solventi A e B sono immiscibili, le loro portate restano costanti rispettivamente nel raffinato e nell'estratto. Possiamo quindi scrivere il bilancio di materia per il soluto nel primo stadio, per quelli successivi e per il sistema nel suo complesso:

1° STADIO

$$F x_F + E_2 y_{E2} = E_1 x_{E1} + R_1 x_{R1}$$

$$R x_F + E y_{E2} = E x_{E1} + R x_{R1}$$

2° STADIO

$$R X_{R1} + E X_{E3} = R X_{R2} + E X_{E2}$$

...

n-esimo STADIO

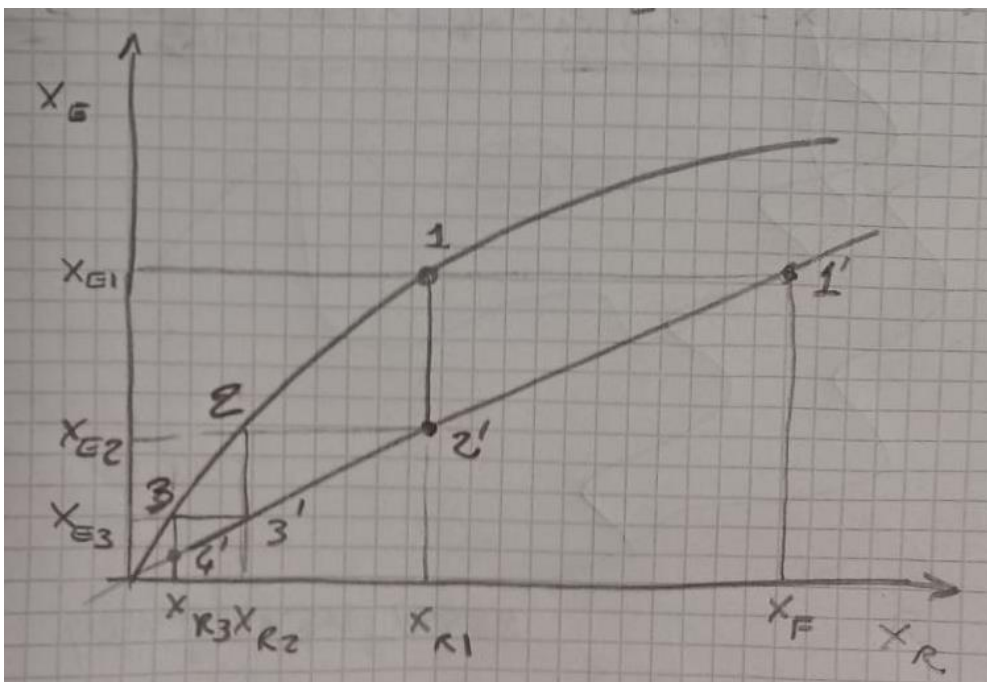
$$R X_{R(n-1)} + E X_{E,n+1} = R X_{Rn} + E X_{En}$$

BILANCIO COMPLESSIVO

$$R X_F + E X_{E(n+1)} = R_n X_{Rn} + E X_{E1}$$

$$\rightarrow X_{E,n+1} = X_{E1} + \frac{R}{E} (X_{Rn} - X_F)$$

L'ultima è l'equazione di una retta nelle variabili  $x_R$  ed  $x_E$ , di pendenza  $R/E$ . Si tratta della retta di lavoro, che passa per i punti di coordinate  $(x_F, x_{E1})$  ed  $(x_{Rn}, x_{E,n+1})$ . Questo ultimo punto  $(x_{Rn}, x_{E,n+1})$  rappresenta sia la composizione del raffinato definitivo ( $R_n$ ) sia la composizione iniziale del liquido estrattore ( $E_{n+1}$ ), mentre il punto  $(x_F, x_{E1})$  rappresenta la composizione dell'estratto finale ( $E_1$ ) e della alimentazione. Disponendo della curva di equilibrio, si può tracciare nello stesso diagramma la retta di lavoro:





Con le due curve (equilibrio e lavoro) si può calcolare il numero di stadi attraverso una costruzione a gradini analoga a quella descritta per la distillazione. Intendendo l'alimentazione come ipotetico raffinato, si parte da  $x_F$  e con una verticale si interseca la retta di lavoro nel punto 1' che corrisponde alla composizione dell'estratto 1. Questo estratto deve essere in equilibrio con il raffinato che esce dal primo stadio e quindi con la linea orizzontale si va ad incontrare la linea di equilibrio e si trova il punto 1 dal quale si ricava  $x_{R1}$ . Da 1 si scende fino alla retta di lavoro e si trova  $x_{E2}$  etc. Si prosegue così fino al punto 4' che rappresenta l'estratto ed il raffinato dell'ultimo stadio. I vertici degli scalini che toccano la curva di equilibrio indicano il numero di stadi, che in questo caso sono 3.

## Apparati

### Quadro generale

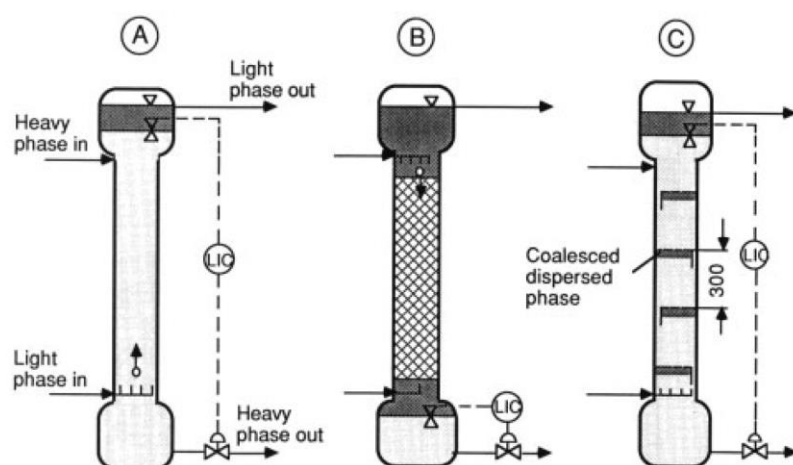
Gli apparati di estrazione possono essere classificati in

- Colonne in controcorrente
- Estrattori centrifughi
- Miscelatori-sedimentatori

In tutti i casi quello che viene fatto è disperdere uno dei due liquidi nell'altro in modo da aumentare l'interfaccia fra i due per favorire il trasferimento di massa. Quando le particelle disperse sono state in contatto con la fase disperdente per abbastanza tempo da permettere la migrazione di tutti i componenti estraibili, allora i due liquidi vengono separati di nuovo. La direzione di flusso delle due fasi è determinata dalle loro densità. Il liquido più pesante va dall'alto verso il basso e viceversa quello leggero. Vedremo qualcuna delle apparecchiature di uso più comune.

### Colonne senza input di energia

L'estrattore più semplice è la colonna spray (Figura 15 A).



**Figure 15.** Columns without energy input (LIC = level indicating controller)

A) Spray column (light phase dispersed); B) Packed column (heavy phase dispersed); C) Sieve plate column (light phase dispersed)

Questa colonna permette di realizzare solo un piccolo numero di stadi teorici ed oggi è usata in pochi casi. Se la colonna di Figura 15A viene riempita principalmente con il liquido pesante, quello più leggero entra dal basso e si disperde in gocce che salgono lungo la colonna. La interfaccia in alto fra le due fasi viene mantenuta in quella posizione tramite lo scarico LIC.

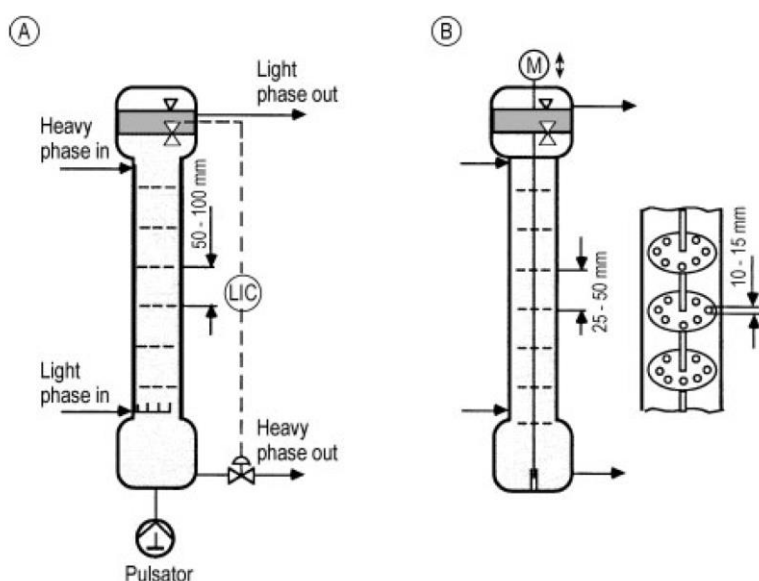


La Figura 15B fa vedere il caso in cui ad essere dispersa è la fase pesante, che viene alimentata in alto e si rompe in gocce che scendono verso il basso. Le colonne in controcorrente sono equipaggiate con delle zone di settling in alto ed in basso, dove le due fasi devono separarsi. Quindi i liquidi non devono mai essere alimentati alle colonne in queste zone perché questo causerebbe instabilità idrodinamica della colonna e ne ridurrebbe l'efficienza. Facendo riferimento alle tecnologie della distillazione, anche nella estrazione LL si fa uso di colonne a riempimento ed a piatti. Nelle colonne a riempimento, le gocce si formano quando la fase dispersa entra nel letto di riempimento e poi non ci sono particolari altri momenti di dispersione. Però, siccome il trasferimento di materia avviene soprattutto quando si forma nuova interfaccia, queste colonne non hanno una grande efficienza.

In una colonna a piatti forati con downcomers (Figura 15C) la fase leggera, dispersa, coalesce **sotto** ogni piatto per dare uno strato continuo, il battente spinge il liquido attraverso i fori, producendo dei getti che vanno verso l'alto e si disintegrano in gocce. La fase continua, pesante, scende lungo i downcomers da uno stadio a quello inferiore. Quindi queste colonne hanno il vantaggio che ad ogni piatto danno luogo alla formazione di nuove gocce, però spesso la distribuzione delle gocce nel piatto è irregolare, soprattutto se il piatto è di grande diametro ( $> 1\text{m}$ ) e per questo le efficienze sono ancora basse (10-15%). Inoltre, siccome fra piatto e piatto ci sono circa 30 cm, si fa presto a raggiungere considerevoli altezze complessive della colonna. Un miglioramento delle efficienze di queste colonne si ottiene forzando la formazione di interfaccia tramite fornitura di energia meccanica dall'esterno facendo agitazione o pulsazioni.

### Colonne pulsate

Il caso più semplice è quello raffigurato in Figura 16A. una pompa a pistone fa vibrare l'intero liquido nella colonna. Questo fa alternativamente passare le fasi leggera e pesante attraverso i fori secondo il ritmo della pulsazione. Quindi i downcomers non servono. La fase dispersa non coalesce sopra o sotto i piatti per dare uno strato continuo. La dispersione che si ottiene è migliore che per solo effetto delle differenze di densità e quindi sono migliori le efficienze. Però non tutti i sistemi vanno bene per questa tipologia di colonne. Per esempio non vanno bene quelli che tendono ad emulsificare. La spaziatura fra i piatti è di 50 100 mm.



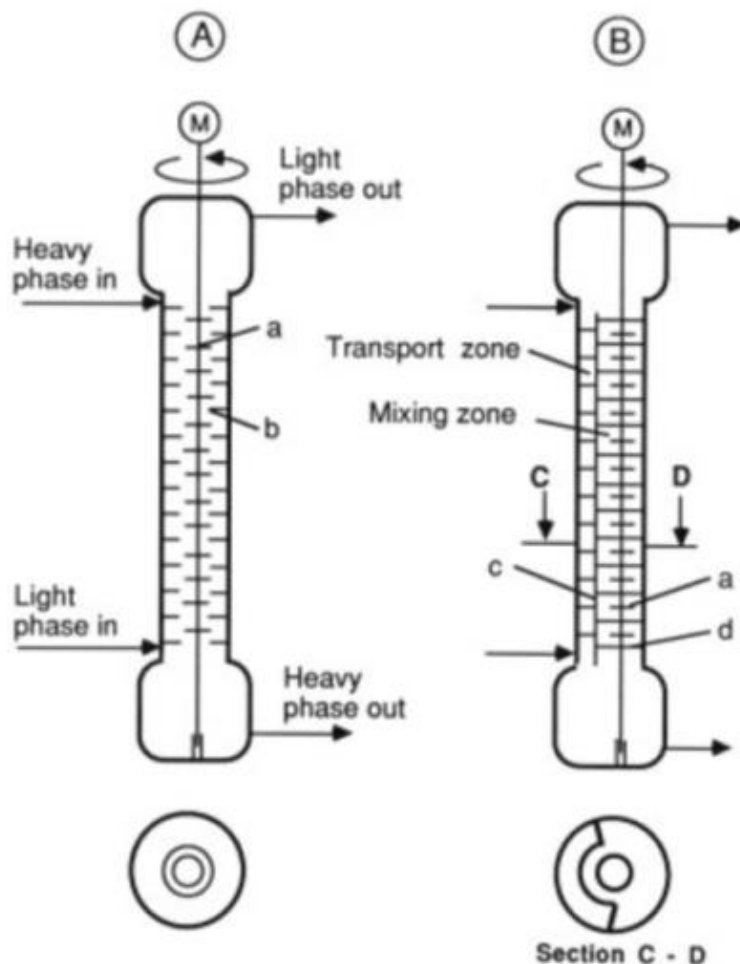
**Figure 16.** Pulsed and reciprocating-plate columns (Light phase dispersed)  
A) Pulsed sieve-plate column; B) Reciprocating-plate column (Karr)

Una soluzione simile, ma alternativa è quella delle colonne con Reciprocating-Plates. In questo caso sono i piatti e non il liquido a muoversi in maniera alternata e quindi non serve il sistema di pulsazione. In entrambi i casi comunque quello che si ottiene è un movimento oscillatorio del liquido rispetto ai piatti. Nella colonna Karr (Figura 16B) i piatti sono montati su un asse centrale che oscilla grazie all'uso di un eccentrico.

### Colonne con la parte interna rotante

#### Rotating disk contactor (RDC)

Nella RDC (Figura 19A) gli anelli statici sono montati abbastanza vicini fra loro e in mezzo ci sono dei dischi montati su un asse centrale rotante. I dischi rotanti sparano le gocce della fase dispersa per forza centrifuga e le mandano sugli statori che le rompono e deflettono. Nel complesso si ottiene una dispersione ottima, che al limite raggiunge dimensioni tipiche di una emulsione se il rotore gira abbastanza velocemente. Questo però va evitato perché poi la emulsione è difficile da separare, quindi queste colonne non sono adatte quando ci sono liquidi con tendenza ad emulsificare e anche per prodotti contenenti sporcizia sospesa.



+++3

**Figure 19. Rotating disk contactor (RDC)**

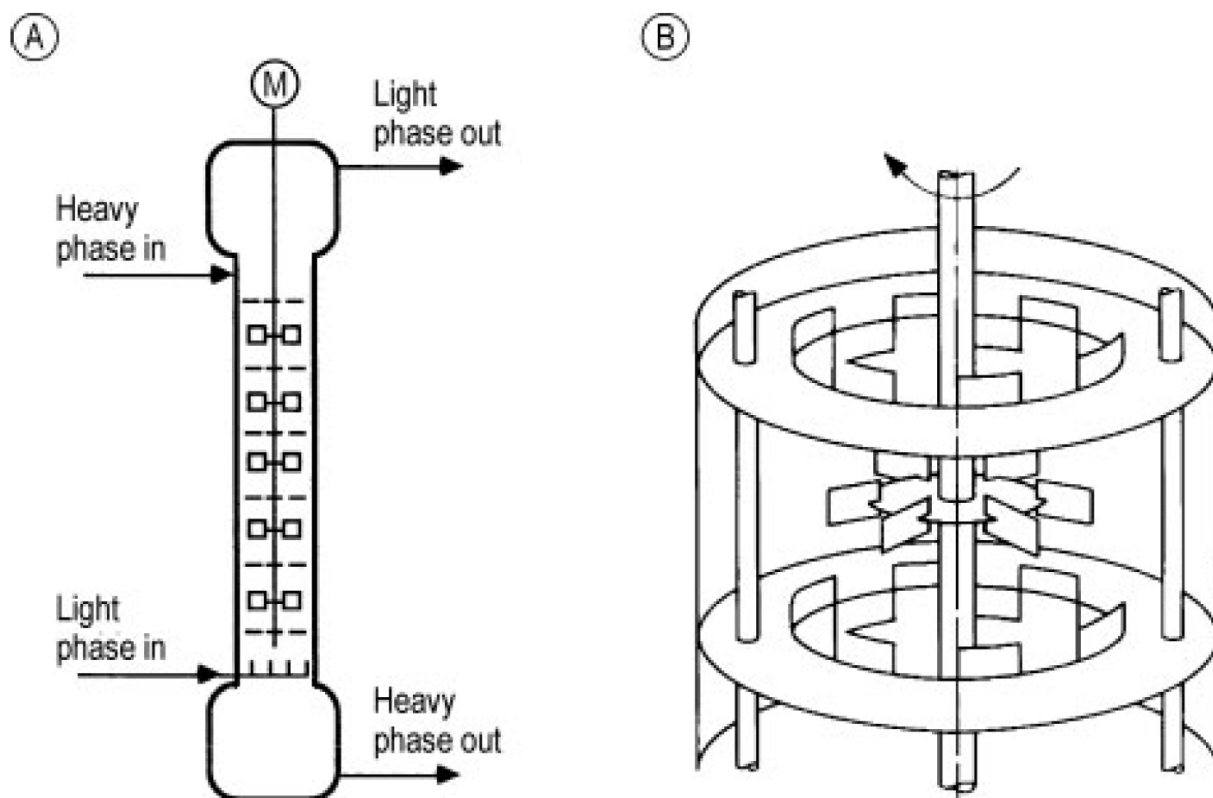
a) Rotating disk; b) Stator ring

#### Estrattore Kuhni

Usa un agitatore tipo elica come elemento di miscelazione (Figura 20 A). Questa è una geometria che si usa in molte altre situazioni, es assorbimento o quando c'è una reazione fra due fasi liquide.

#### Estrattore QVF

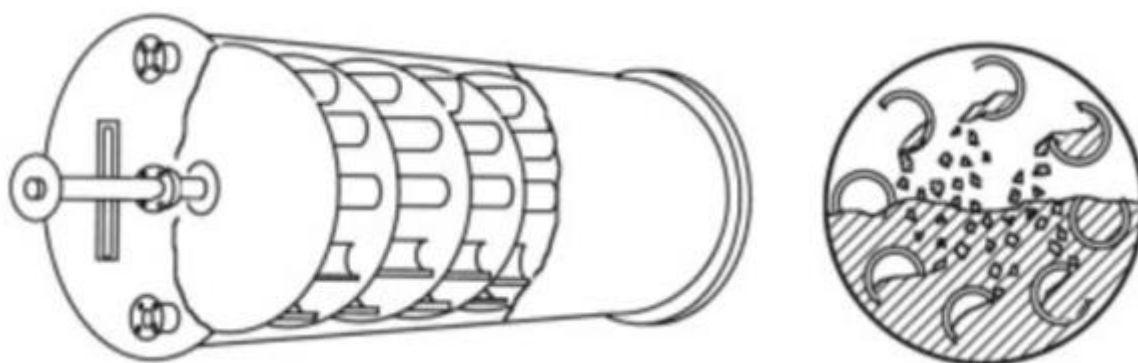
Ha una geometria come quella indicata in figura 20 B. e naturalmente ci si può sbizzarrire per quanto riguarda le geometrie delle parti statiche e dinamiche.



**Figure 20.** Columns with rotating internals  
A) Kühni extractor; B) QVF extractor

#### Estrattore Graesser

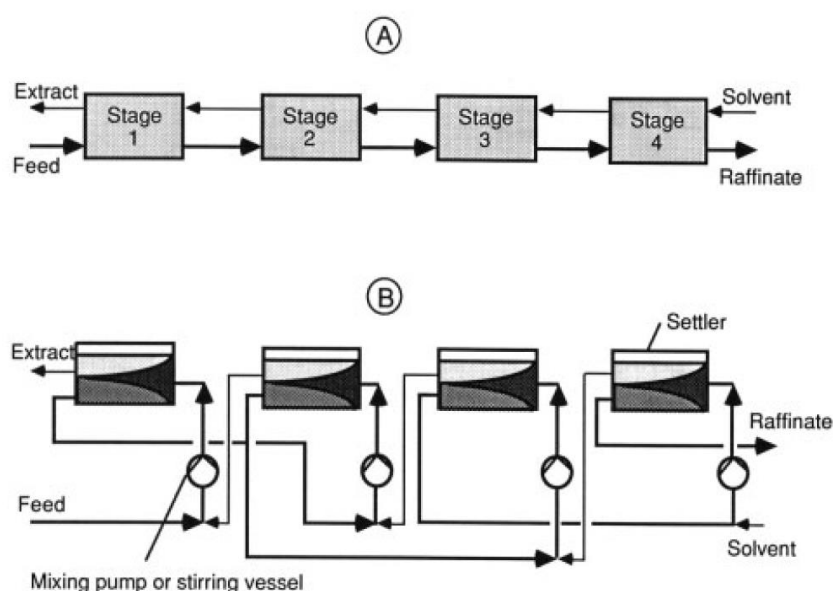
È un altro tipo di elemento rotante. Qui a ruotare non è solo l'interno, ma è l'intero apparato. I tubi interni dimezzati sono utilizzati come mescolatori in un cilindro orizzontale rotante. Grazie alla rotazione, i tubi dimezzati pescano il fluido pesante nella parte inferiore del reattore e la portano a mescolarsi con la fase leggera in alto e viceversa. Quei dischi che si vedono nella figura servono per ridurre il backmixing, cosa che fanno dividendo l'estrattore in una serie di camere. Grazie alla lentezza del movimento, questo sistema è molto adatto quando si hanno liquidi che tendono ad emulsificare. Le portate che possono garantire sono modeste rispetto a quelle di altri estrattori più "dinamici".



**Figure 21.** Graesser contactor

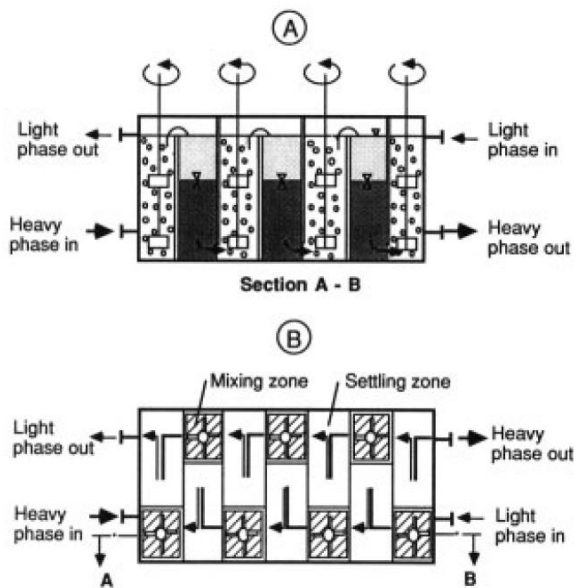
### Serie miscelatori-separatori

Consistono nel fare uno o più stadi in serie (Figura 22 A) ciascuno dei quali consiste di un singolo serbatoio agitato ed un serbatoio di sedimentazione. La Figura 22 B mostra uno dei diversi possibili arrangiamenti che si possono realizzare, ovvero lo schema pratico per la realizzazione del flusso controcorrente.



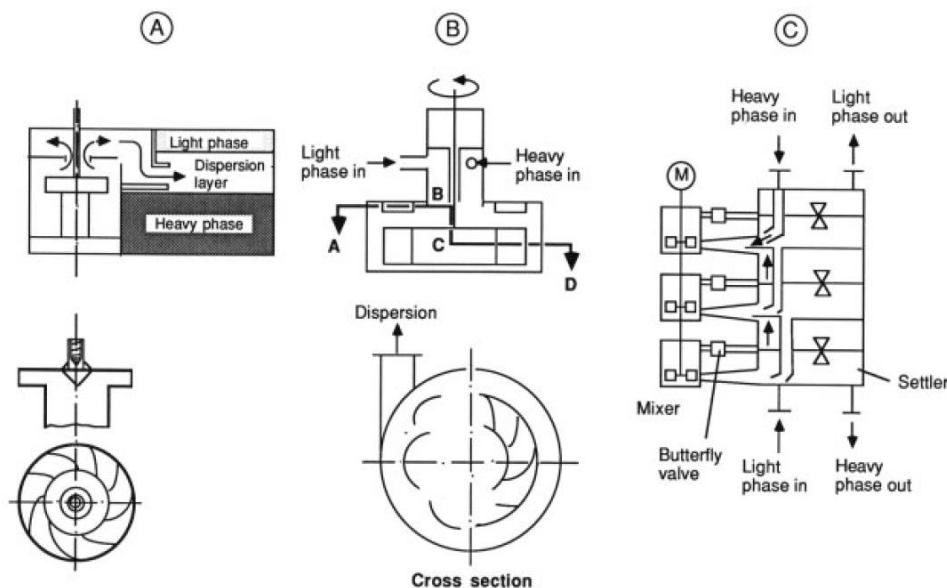
**Figure 22.** Principle of a mixer – settler  
A) Flow Sheet; B) Arrangement

Questa configurazione è comunque praticamente l'unica che può raggiungere efficienze di separazione vicine al 100%. Il fatto di avere una completa separazione fra stadio e stadio permette di eliminare completamente il backmixing nonché di non avere problemi di scale up. Per questo motivo questa configurazione è stata molto usata per decenni anche se dal punto di vista costruttivo è un sistema molto complesso. Ogni stadio di separazione richiede due serbatoi, le due fasi devono essere pompate fra gli stadi, ogni serbatoio di separazione deve avere i suoi controlli di livello, l'impianto richiede una vasta superficie, etc. Tutte queste difficoltà negli anni hanno portato allo sviluppo di una serie di diverse soluzioni progettuali. Il più semplice è quello di Figura 23. Le zone di miscelazione e separazione sono combinate in una singola unità e le unità sono separate da un troppo pieno per la fase leggera ed una fessura per la fase pesante. Inoltre lo schema è pensato in modo che l'uscita della parte di sedimentazione sia anche l'ingresso del mixer successivo.



**Figure 23.** Box-type mixer – settler (Denver)  
A) Side view; B) Ground plan

L'agitatore deve garantire un giusto grado di miscelamento, che permetta sia lo scambio di materia, sia la separazione nel passaggio successivo. Quindi in certi casi bisogna stare attenti, se p.es. si hanno liquidi che tendono a miscelarsi troppo. Per queste situazioni sono state sviluppate delle pompe con basso grado di miscelazione (Figura 24 per un paio di esempi).



**Figure 24.** Industrial mixer – settlers  
A) Davy McKee mixer – settler; B) IMI turbine pump-mix unit (cross section A – B – C – D shown in the lower part); C) Lurgi tower extractor

Nel caso B si vede che ogni stadio consiste di un unico contenitore nel quale avvengono sia mix che separazione. L'ingresso e l'agitatore sono nel centro e creano una zona di dispersione seguita dalla zona di separazione in basso. Nel Lurgi (24 C) la batteria dei sedimentatori è rimpiazzata da una torre nella quale ogni sedimentatore è piazzato sopra al precedente in modo da risparmiare spazio. Delle pompe centrifughe esterne sono usate per il mix.

## Estrattori centrifughi

Si usano quando la differenza di densità fra le due fasi non basta per avere flusso controcorrente col solo effetto della gravità. Il più noto è quello rappresentato in Figura 26 A, nel quale ci sono dei fogli cilindrici forati, disposti concentricamente a formare un rotore compatto montato su un'asta che ruota ad alta velocità. La parte pesante si muove verso l'esterno e viceversa per la leggera. Nel caso della Figura 26 B i dischi sono su un rotore verticale. Come investimento e costi operativi le colonne centrifughe sono molto più impegnative delle colonne basate sulla gravità e si usano solo quando strettamente necessario, però hanno anche alcuni vantaggi come piccoli volumi e bassi tempi di permanenza, cosa utile per esempio con solventi poco stabili. Altro vantaggio è che lo stato stazionario si raggiunge in breve tempo e quindi possono andar bene per processi batch nei quali si operano frequenti cambi di prodotto.

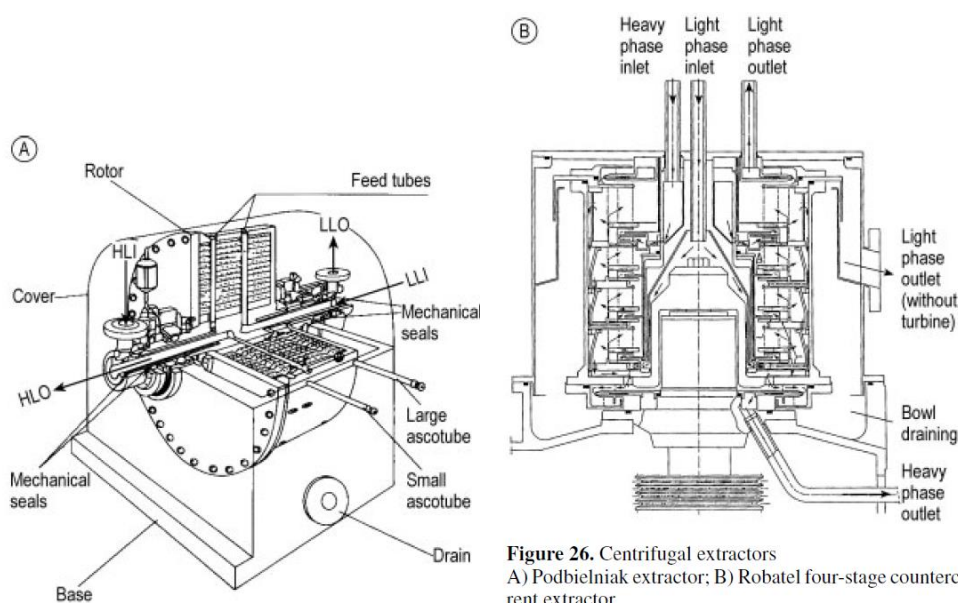


Figure 26. Centrifugal extractors  
A) Podbielniak extractor; B) Robatel four-stage countercurrent extractor

## Criteri per la scelta del tipo di apparecchiatura.

Non entriamo nel dettaglio dei dimensionamenti delle apparecchiature, ma vediamo qualche cenno sui criteri da seguire per scegliere quale è il tipo di separatore più adatto ad un dato sistema. La scelta si basa su 3 criteri generali:

- proprietà fisiche
- numero teorico di stadi di separazione richiesto
- portata

### *proprietà fisiche*

Quelle che ci interessano sono la differenza di densità fra le due fasi, la loro viscosità e la tensione interfacciale. Questi tre parametri influenzano sia la dispersibilità che la separazione di fase. Alta densità, viscosità e tensione interfacciale rendono difficile la dispersione. Sistemi con questi problemi richiedono una maggior spesa di energia rispetto al caso opposto. La separazione di fase è favorita da una elevata differenza di densità e di tensione interfacciale, mentre le alte viscosità la rendono difficile. Il valore limite per la differenza di densità è circa  $50 \text{ Kg/M}^3$ . Miscele con differenze maggiori si possono trattare con sistemi che fanno uso della gravità, sistemi con differenze minori richiedono i separatori centrifughi. Se la tensione interfacciale è piccola, allora è facile mescolare, ma difficile separare. In questi casi servono dei separatori che non facciano troppo movimento. Nel caso di separatori con sistemi rotazionali o a pulsazioni, si deve cercare il giusto



settaggio per questi effetti. Quindi la possibilità di variare l'input di energia variando la velocità di rotazione o la frequenza degli impulsi fornisce una buona versatilità a queste apparecchiature.

#### Numero di stadi teorici

Colonne senza input di energia dall'esterno possono raggiungere solo pochi stadi teorici perché hanno una efficienza di separazione modesta. Colonne a rotazione e ad impulso danno un maggior numero di stadi di separazione. Stessa cosa vale per i separatori centrifughi, con il vantaggio ulteriore che le configurazioni fatte di moduli in serie virtualmente non hanno limiti come numero di stadi di separazione.

#### Portata

Una prima stima della massima portata per i diversi tipi di estrattori si può avere considerando i massimi diametri ( $D_{\max}$ ) che siano stati installati sino ad oggi.

	$D_{\max}, \text{m}$
Reciprocating-plate column	1.5
Pulsed column	2.7
Kühni extractor	2.5
QVF extractor	2.8
Rotating Disk Extractor	3.0
Mixer – settler tower	8.0

Dai dati della tabella, si deduce che le massime portate si possono avere col miscelatore-separatore, ma è solo indicativo e bisogna vedere caso per caso, perché non esiste una letteratura che consenta di trarre conclusioni generalizzate. In alcuni casi si trovano grafici come quello di Figura 36 valido per il sistema butil acetato-acqua-acetone. Il diagramma riporta il numero di stadi teorici (NTS) per metro di colonna, in funzione della portata. Nella figura sono riportati i casi della colonna QVF, Kuhni (con 5 diverse aree della parte forata nel disco di partizione), per quattro diversi pulse sieve extractors (PSE) e per un altro tipo ancora (Karr). Si vede che la colonna QVF e le Kuhni con i fori più piccoli danno il maggior NTS, ma permettono solo piccole portate. E questo vale in generale: tutte le misure che migliorano la efficienza di separazione, riducono le massime portate possibili.

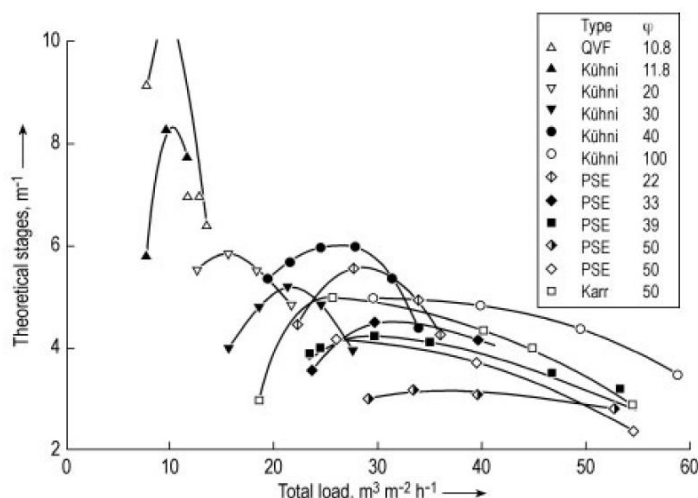


Figure 36. Comparison of the number of theoretical stages NTS in dependence of total load for Kühni, QVF, Karr and pulsed sieve plate extractors (PSE) [64] (system butyl acetate – water – acetone, phase ratio  $v_d/v_c \approx 1.12$ , measurements of various authors cited in [64])



## Sistemi per la separazione di fase

### Separatori per gravità senza inserti

Come detto, ogni stadio di estrazione consiste di due passaggi: dispersione e separazione di fase. La separazione di fase richiede la coalescenza delle gocce per generare uno strato omogeneo di quella che era la fase dispersa. La Figura 39 A mostra un separatore messo in testa alla colonna per il caso in cui le gocce siano del liquido più leggero. Le gocce salgono controcorrente al liquido pesante che sta scendendo e vengono bloccate dal livello più alto della fase continua (principle interface in figura). Da lì si ha la coalescenza della fase dispersa, sia fra gocce adiacenti, sia sulla interfaccia stessa. Ancora più in alto c'è l'estrazione della fase leggera. Nel caso orizzontale (39 B) le due fasi fluiscono nella stessa direzione e le gocce della fase leggera salgono verso l'alto dove coalescono a formare il solito strato omogeneo. Contemporaneamente, nella parte bassa si forma uno strato di parte pesante di spessore crescente. Questo "cuneo di dispersione" deve chiudersi prima della sezione di uscita e questo richiede un buon dimensionamento.

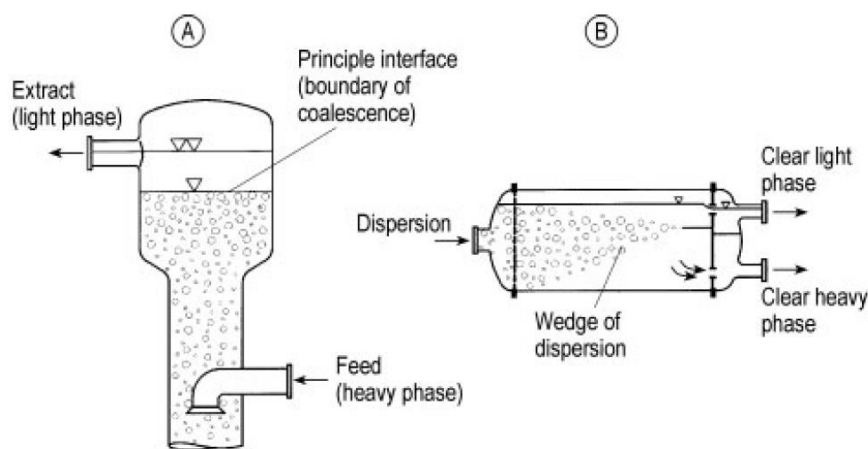


Figure 39. Vertical (A) and horizontal (B) gravity settlers for drop separation from a continuous liquid

Per fare questo dimensionamento occorre una combinazione di modellazione fluidodinamica e semplici dati sperimentali. Un esempio di come si possono ricavare questi dati è mostrato in Figura 40. 40 A è un semplice cilindro graduato che viene riempito con il sistema liquido-liquido, agitato vigorosamente per 30-60 secondi e poi messo in posizione verticale per misurare l'andamento nel tempo delle altezze di sedimentazione e coalescenza (40 B). Le due curve si incontrano al tempo  $t_c$  quando non ci sono più gocce. La Figura 40 C riporta l'andamento dell'ampiezza della zona dove ancora sono presenti le due fasi insieme.

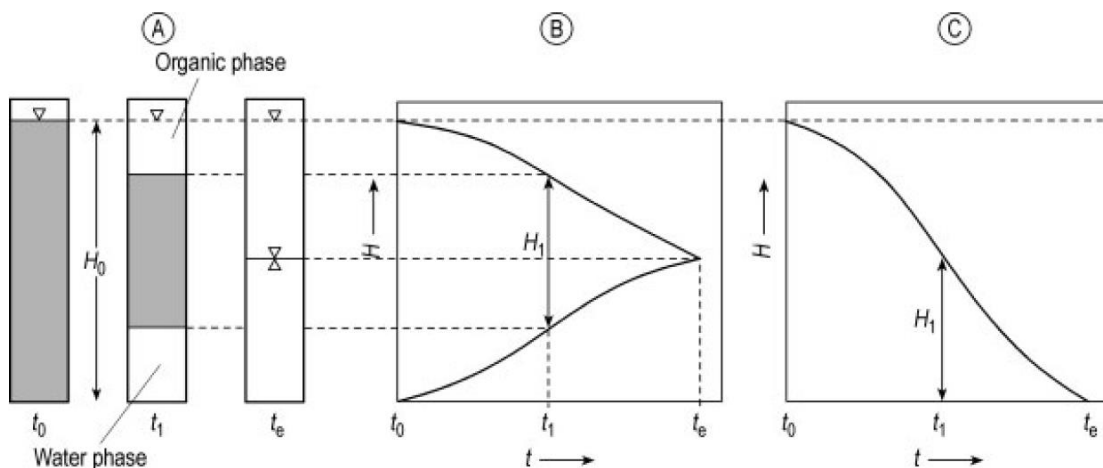


Figure 40. Experiments on batch settling

### Separatori per gravità con inserti

Spesso si aggiungono delle geometrie che siano di aiuto per la coalescenza e che in genere consistono in semplici piani inclinati o corrugati, oppure letti fissi, materiali porosi e membrane. In certi casi, quando le gocce da far coalescere sono  $< 1 \mu\text{m}$  o se ci sono dei surfattanti, allora si deve ricorrere alla centrifugazione o all'uso di campi elettrici. I sistemi più importanti sono riempimenti inclinati di piatti lisci o corrugati e filtri fatti di fibre.

#### Piatti inclinati

La Figura 42 fa vedere una possibile soluzione, con dei piatti inclinati in un separatore orizzontale. Quale che sia la geometria scelta, la alimentazione deve essere distribuita da un piatto a setaccio (forato) messo all'inizio della sezione di separazione. I piatti devono esser fatti con un materiale che sia ben bagnabile dalla fase dispersa che sulla loro superficie inizia a formare dei film.

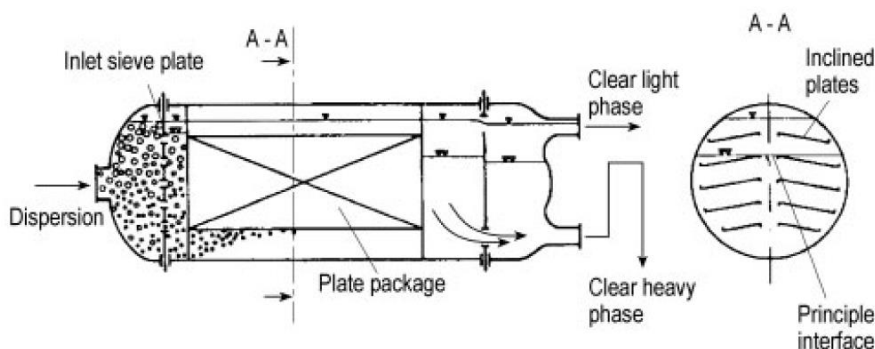
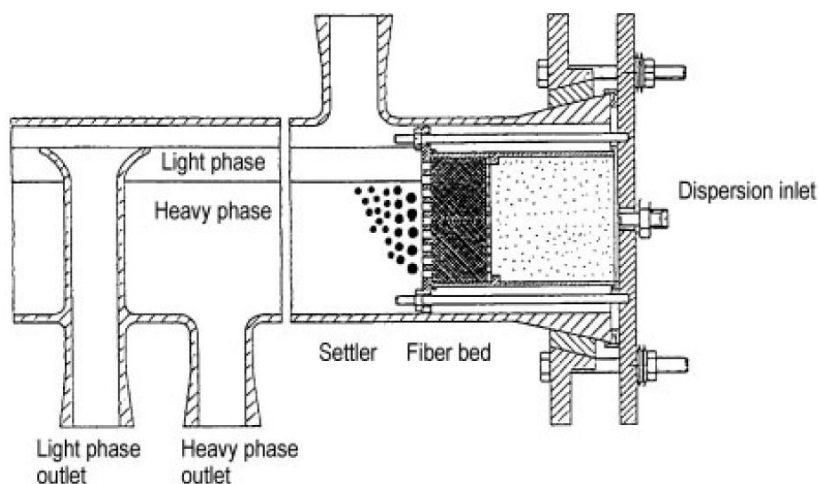


Figure 42. Horizontal gravity settler with two inclined packages of plane, parallel plates. The height of principal interface is best situated, when both phases have the same exit velocity

#### Letti di fibre

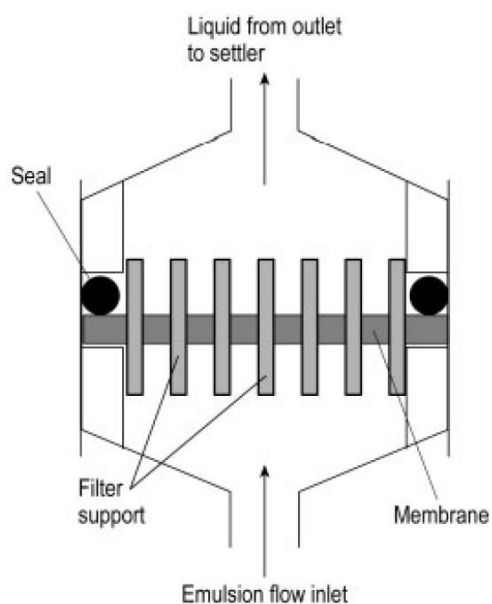
In Figura 43 si vede una possibile struttura. Anche in questo caso l'idea è che le fibre siano bagnabili dalla fase dispersa, favorendone così la coalescenza. Un buon letto di fibre aumenta la dimensione delle gocce di almeno un ordine di grandezza riducendo quindi i tempi nel successivo separatore statico.



**Figure 43.** Combined fiber bed coalescer and gravity settler

### *Sistemi a membrana*

Questo è un metodo relativamente recente e molto promettente. Una sottile membrana idrofobica (p. es. di PTFE) viene attraversata da una emulsione bifasica, la quale esce dalla membrana come una schiuma liquida con grandi domini della fase oleosa che poi coalescono rapidamente alla principale interface del sedimentatore dove finiscono. Con queste membrane si riescono ad avere efficienze migliori che con le fibre, a trattare gocce più piccole e c'è una sostanziale indifferenza alla presenza di surfattanti.



**Figure 44.** Membrane coalescer [91]

## Processi di estrazione liquido-liquido

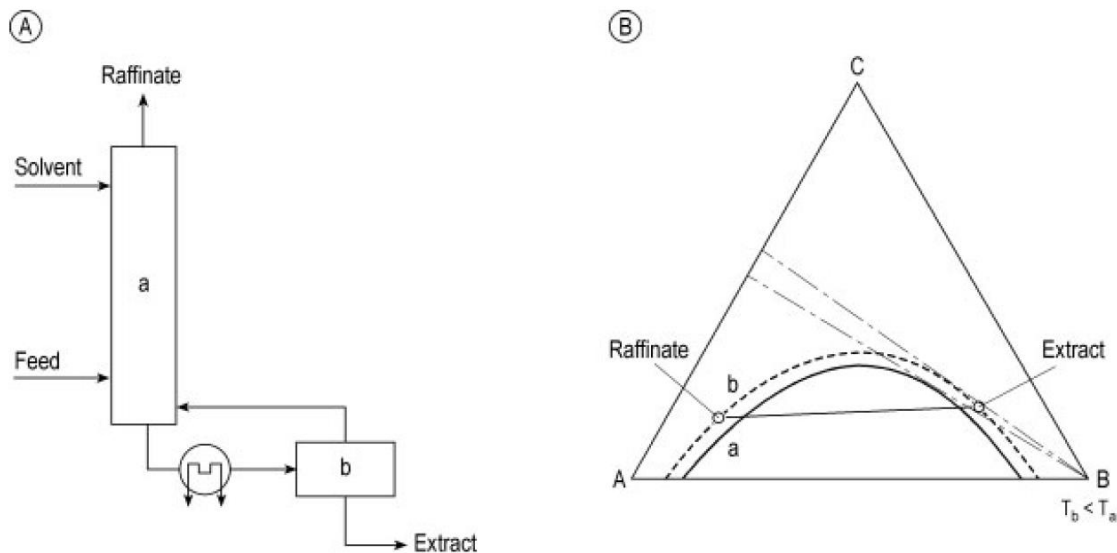
### Generalità

La qualità del *raffinato* nella estrazione LL si può controllare facilmente cambiando il rapporto fra solvente ed alimentazione e la temperatura di estrazione. La qualità *dell'estratto* è invece regolata solo dal posizionamento della estrazione e non ci sono altri controlli diretti possibili. Questo è soprattutto vero perché la maggior parte delle estrazioni è fatta in sistemi chiusi per minimizzare la

richiesta di solvente, che poi deve essere riciclato. Siccome capita sempre che una parte dei componenti che dovrebbero andare nel raffinato finisce nell'estratto, in certi casi sono poi necessari dei successivi passaggi per aumentare la purezza dell'estratto e se questo è il prodotto desiderato, allora aumentare la sua purezza è di fatto l'unica cosa che importa. Ovviamente abbiamo a disposizione diverse soluzioni per questo problema.

### *Variazioni di temperatura*

La purezza dell'estratto si può aumentare raffreddandolo ed aggiungendo uno stadio extra (Figura 45 A). nel diagramma triangolare questo equivale ad aver cambiato la curva binodale da quella *a* a quella *b* (Figura 45 B). Siccome la composizione del primo estratto dopo il raffreddamento si trova dentro la curva binodale, nel separatore *b* di 45 A si separa in una fase estratta finale più pura ed in una piccola portata di raffinato intermedio che viene riciclato alla colonna. Siccome la separazione addizionale che si ottiene non è un granché, sistemi come questo si usano raramente. Un caso che può andar bene è quando il sistema lavora ad alta temperatura per altre ragioni e quindi si può fare un  $\Delta T$  piuttosto grande con buon effetto sulla curva binodale.



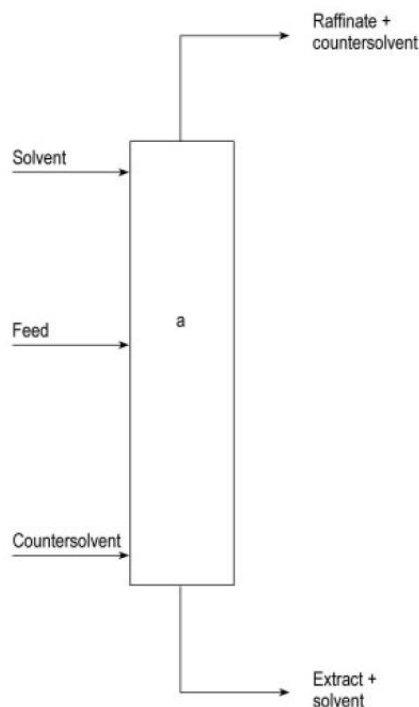
**Figure 45.** Use of cooling stage

A) Process flow scheme: a) Extractor; b) Settler

B) Triangular diagram: a) Binodal curve at higher temperature; b) Binodal curve at lower temperature

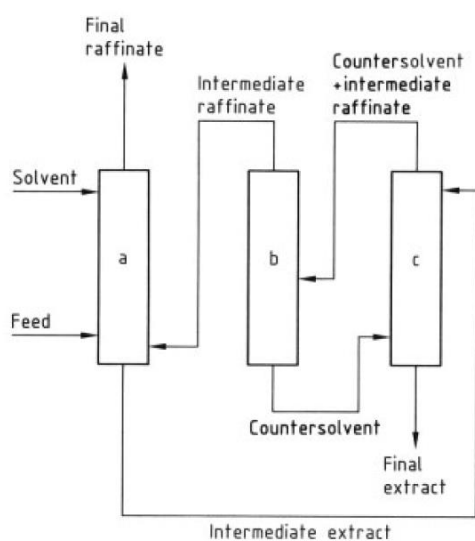
### *Aggiunta di un contro-solvente*

L'uso di un controsolvente (Figura 46) si può fare aggiungendo un secondo solvente in una delle parti terminali del sistema di estrazione, dal lato opposto rispetto all'ingresso del solvente principale. La alimentazione in questo caso avviene in una zona intermedia del sistema.



**Figure 46.** Extractor for separation using a countersolvent  
(a) Extractor

Il controsolvente deve essere solo parzialmente solubile nel solvente e quindi è simile in struttura chimica al componente chiave della fase raffinata. Il punto di ebollizione del controsolvente deve essere tale da poter poi essere separato facilmente per distillazione dal solvente, dal raffinato e dall'estratto. Un altro possibile schema prevede di fare la estrazione in due parti (Figura 47). Nel primo estrattore (a) la alimentazione è estratta col solvente primario. L'estratto intermedio va all'estrattore secondario (c) dove viene in contatto con il controsolvente. La miscela di controsolvente e raffinato intermedio va alla colonna (b) dove raffinato intermedio e controsolvente sono separati per distillazione. Il raffinato intermedio così purificato viene mandato al primo estrattore mentre il controsolvente ritorna al secondo estrattore.

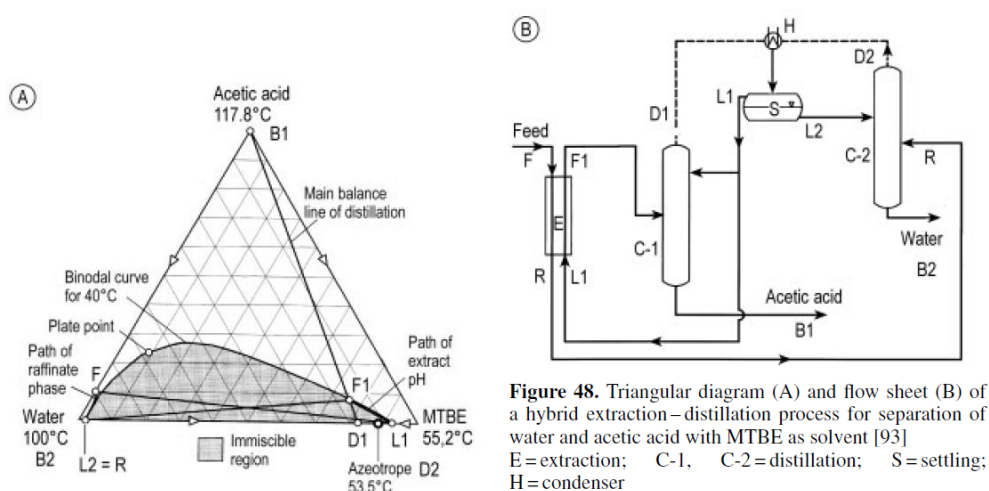


**Figure 47.** Use of countersolvent with intermediate recovery  
a) First extractor; b) Distillation column; c) Second extractor

## Processi combinati di estrazione e distillazione

### Distillazione azeotropica

In genere occorre combinare estrazione LL e distillazione per il recupero del solvente dalla fase di estratto ed anche da quella del raffinato, se ce n'è. La Figura 48 mostra un esempio. Questo è recupero di acido acetico da una soluzione acquosa con metil-terziario-butil etere (MTBE) come solvente. Il sistema acqua-acido acetico è una miscela azeotropica altamente non ideale che si può separare per semplice distillazione. Però, per soluzioni diluite, l'estrazione con liquido è più conveniente perché distillare l'acqua è un processo che richiede molta spesa di energia. Il diagramma triangolare di Figura 48 A mostra che il sistema binario MTBE ed acqua ha un azeotropo eterogeneo. La conseguenza è che la estrazione deve essere combinata con la distillazione azeotropica, come in Figura 48 B. La alimentazione F (acqua-acido acetico) va nell'estrattore E dal quale esce come raffinato R ed il solvente L1 esce come fase estratta F1 (essendo R ed F1 individuati dalla tie line). F1 è anche la alimentazione della colonna di distillazione C-1. In C-1 l'estratto è diviso in una corrente di fondo che è acido acetico B1 ed un distillato privo di acido D1 connesso dalla linea del bilancio di materia della distillazione mostrata nel diagramma triangolare. Il raffinato R, anche lui senza acido si alimenta alla colonna C-2 dove viene separato in acqua pura (fondo B2) ed azeotropo acqua-MTBE D2. Sia D1 che D2 sono senza acido e cadono nella regione di immiscibilità fra acqua ed MTBE. Questo rende possibile una semplice decantazione delle fasi condensate nel serbatoio S. Da S escono quindi una fase ricca in acqua (L2) ed una ricca in MTBE (L1). La fase L1 non viene ulteriormente purificata perché MTBE per essere usato come solvente non ha bisogno di essere puro. Quindi L1 può essere riciclata direttamente all'estrattore E, ma non tutta, una parte è utilizzata come corrente di riflusso per la colonna C-1. Nella colonna C-2, una miscela di acqua ed MTBE è stata separata in acqua pura ed azeotropo. Quindi la corrente L2 (quella ricca in acqua da S) può anche lei essere alimentata nella colonna C-2. L'economia del processo ibrido si ottiene con un'attenta ottimizzazione dei parametri operativi e costruttivi. Oggigiorno questa parte è fortemente agevolata dall'utilizzo di softwares dedicati.

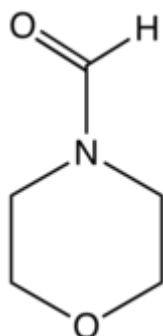


**Figure 48.** Triangular diagram (A) and flow sheet (B) of a hybrid extraction–distillation process for separation of water and acetic acid with MTBE as solvent [93]  
E = extraction; C-1, C-2 = distillation; S = settling; H = condenser

### Distillazione estrattiva

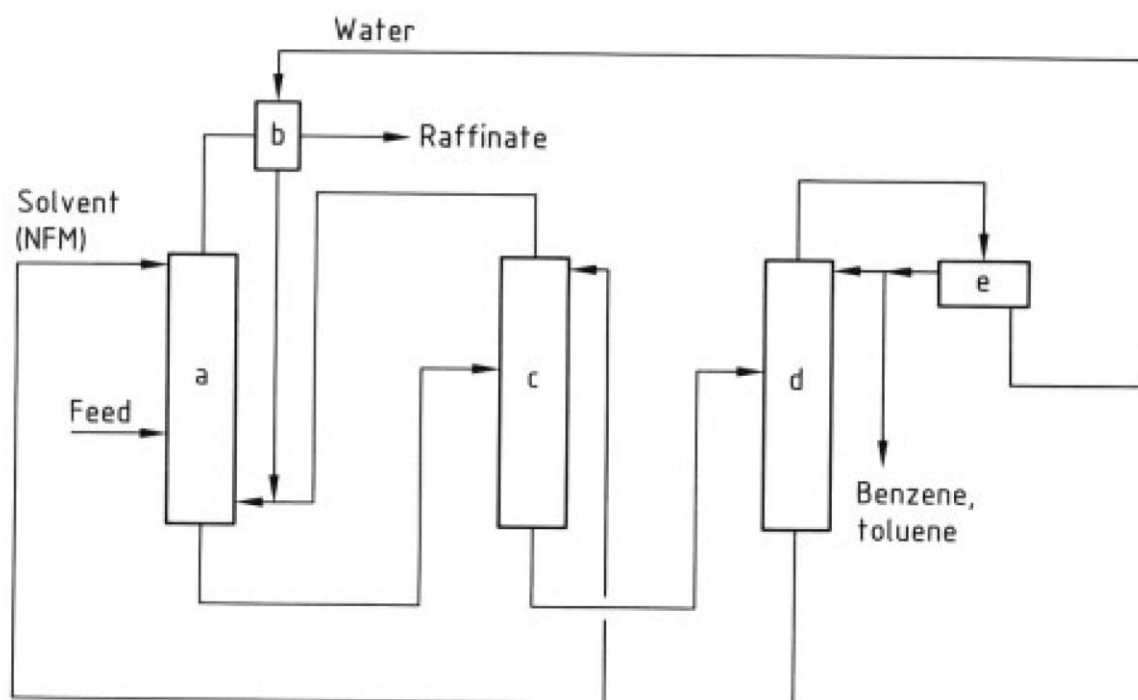
È un'altra possibilità per separare le miscele azeotropiche. Un solvente con punto di ebollizione molto maggiore della alimentazione si alimenta in testa a una colonna di distillazione per inglobare uno dei componenti della alimentazione che entra dal fondo della colonna. Il sistema combinato di

estrazione LL e distillazione si usa in praticamente tutti i processi di produzione di aromatici leggeri molto puri. Per esempio, la N formil-morfolina (NFM) è un solvente adatto per purificare dagli idrocarburi saturi le correnti di benzene e toluene che poi sono materia prima per molti processi di chimica industriale organica.



Grazie alla selettività della NFM, si ottengono purezze molto elevate dei prodotti. Un schema semplificato del processo è riportato in Figura 49. La alimentazione entra nell'estrattore (a) in un punto opportuno nella parte inferiore della colonna. Il solvente entra dalla testa dell'estrattore, ma siccome ha molto elevate capacità come solvente, cioè scioglie bene anche gli alcani, a volte occorre addirittura aggiungere un 4-10% di acqua per ridurla un pochino. L'effetto dell'acqua è cioè di ridurre la solubilità degli idrocarburi in NFM. La cosa avviene in maniera più sensibile per i saturi senza perdere troppo in quella degli aromatici. La fase raffinata che esce dalla testa dell'estrattore è quindi costituita da alcani, ma è satura di solvente che si può levare facilmente lavando con acqua (b). In questo modo si purifica il raffinato R (alcani) dalla NFM e si ottiene una miscela acqua-NFM che viene alimentata al fondo dell'estrattore per aumentare il contenuto di acqua della fase solvente per i motivi detti prima. La corrente di solvente ed aromatici che esce dal fondo dell'estrattore comunque contiene ancora degli alcani e viene mandata ad una colonna di distillazione estrattiva (c). Nella parte bassa di questa colonna, gli alcani saturi (basso bollenti) vengono strippati e quindi dal fondo della colonna escono aromatici con elevata purezza. Siccome la volatilità degli alcani in presenza di NFM è molto maggiore di quella degli aromatici, si aggiunge un pochino di solvente nella testa della colonna. Questo ha l'effetto di lavare quei pochi aromatici che sono comunque riusciti a passare in fase vapore. Quindi il prodotto di testa ha un contenuto di aromatici molto basso e va molto bene come corrente di riflusso nella parte bassa dell'estrattore dove lava via gli alcani più altobollenti. Il prodotto di fondo della colonna di distillazione estrattiva consiste di solvente ed aromatici molto puri e viene alimentato ad una colonna di distillazione (d) dove gli aromatici sono evaporati insieme all'acqua (azeotropo?). Quindi la testa di questa colonna viene condensata e mandata in un separatore dove acqua ed aromatici si separano in due fasi distinte. A questo punto gli aromatici sono pronti come prodotto ed eventualmente possono andare ad ulteriori distillazioni per separare i singoli componenti, ma una parte serve come riflusso per la colonna (d). Questa ultima cosa garantisce che tutto il solvente che dovesse essere riuscito ad arrivare in testa venga condensato nel riflusso e che quindi i prodotti di testa siano privi di solvente. Lo strato di acqua che arriva dal separatore è quello che avevamo detto che veniva usato per il lavaggio del raffinato.





**Figure 49.** Morpholine solvent process

a) Extractor; b) Washing; c) Extractive distillation column; d) Distillation column; e) Settler