

# VEGYIPARI MŰVELETI LABORATÓRIUMI GYAKORLATOK

Készítette:

Rippelné Dr. Pethő Dóra, egyetemi docens

2021

A jegyzet az EFOP-3.4.3-16-2016-00009 számú  
“A felsőfokú oktatás minőségének és  
hozzáférhetőségének együttes javítása  
a Pannon Egyetemen” projekt keretében készült.

**SZÉCHENYI** 



MAGYARORSZÁG  
KORMÁNYA

**Európai Unió**  
Európai Regionális  
Fejlesztési Alap



**BEFEKTETÉS A JÖVŐBE**

Készült, digitális formában

11,6 ív terjedelemben

**ISBN:978-963-396-183-4**

## TARTALOMJEGYZÉK

<b>1. Abszorpció vizsgálata töltetes abszorberben .....</b>	<b>9</b>
1.1. Elméleti háttér.....	9
1.2. Mérés leírása.....	13
1.2.1. A laboratóriumi berendezés .....	13
1.2.2. Folyadékmintavétel és elemzés .....	15
1.3. Feladat .....	16
<b>2. Rektifikálás töltetes oszlopban .....</b>	<b>17</b>
2.1. Elméleti háttér.....	17
2.2. Mérés leírása.....	20
2.2.1. A laboratóriumi berendezés .....	20
2.2.2. Minimális tányérszám meghatározása.....	24
2.2.3. Elméleti tányérszám meghatározása.....	24
2.3. Feladat .....	25
<b>3. Folyadék és szilárd fázisok közötti átadás.....</b>	<b>26</b>
3.1. Elméleti háttér.....	26
3.2. Mérés leírás .....	30
3.2.1. Laboratóriumi berendezés .....	30
3.2.2. Konduktométer kalibrálása.....	31
3.2.3. Átadási tényező meghatározása.....	31
3.3. Feladatok .....	31
<b>4. Ioncsere folyamatának vizsgálata állóágyas oszlopban .....</b>	<b>32</b>
4.1. Elméleti háttér.....	32
4.1.1. Ioncsere egyensúly .....	32
4.1.2. Az ioncsere kinetikája .....	34

4.1.3. Állandó alakú front számítása Thomas-egyenletével.....	36
4.1.4. Arányos alakú front számítása Walter-egyenletével .....	36
4.1.5. Állandó alakú ioncserélő front számítása Bohart egyenletével.....	37
4.2. Kísérlet leírása .....	39
4.2.1. A kísérleti berendezés.....	39
4.2.2. Telítés végrehajtása .....	40
4.2.3. Regenerálás végrehajtása.....	40
4.2.4. Teljes kapacitás meghatározása.....	41
4.2.5. Gyakorlati kapacitás meghatározása .....	41
4.2.6. Kihasználsági fok meghatározása.....	42
4.2.7. Elméleti áttörési görbe meghatározása .....	42
4.3. Feladat .....	42
<b>5. Ultraszűrés vizsgálata .....</b>	<b>43</b>
5.1. Elméleti háttér.....	43
5.2. Mérés leírása.....	49
5.2.1. A laboratóriumi berendezés.....	49
5.2.2. Zselatin oldat ultraszűrése .....	50
5.2.3. Áramlási viszonyok számítása .....	50
5.2.4. Visszatartás meghatározása .....	50
5.3. Feladat .....	51
<b>6. Tartózkodási idő vizsgálata .....</b>	<b>52</b>
6.1. Elméleti háttér.....	52
6.1.1. Idealizált áramlási kép .....	52
6.1.2. Koreloszlás függvények .....	53
6.1.3. Kísérleti technikák koreloszlás függvények meghatározására .....	55
6.2. Mérés leírása.....	55

6.2.1. Kísérleti berendezés.....	55
6.2.2. Tartózkodási idő mérése.....	56
6.2.3. Adatok feldolgozása.....	57
6.3. Feladat.....	58
<b>7. Gőzadszorpció vizsgálata.....</b>	<b>59</b>
7.1. Elméleti háttér.....	59
7.1.1. Adsorpciós egyensúlyok.....	59
7.1.2. Adsorpciós folyamatok sebessége.....	60
7.1.3. Frontális adszorpció.....	61
7.2. Mérés leírás.....	63
7.2.1. Kísérleti berendezés.....	63
7.2.2. Alkohol gőz adszorpciója.....	64
7.2.3. A betáplált levegő alkohol koncentrációjának meghatározása.....	64
7.2.4. Az oszlop hossza mentén kialakuló adszorpciós front meghatározása.....	64
7.2.5. Az adszorpciós front haladási sebességének meghatározása.....	65
7.2.6. Kapacitások meghatározása.....	65
7.3. Feladat.....	66
<b>8. Filmbepárló vizsgálata.....</b>	<b>67</b>
8.1. Elméleti háttér.....	67
8.2. Mérés leírása.....	67
8.2.1. A laboratóriumi berendezés.....	67
8.2.2. Hold up, tartózkodási idő és filmvastagság meghatározása.....	69
8.2.3. Hőátzármaztatási tényező meghatározása.....	70
8.2.4. Anyagmérleg készítése.....	72
8.3. Feladat.....	72
<b>9. Reaktorkaszád vizsgálata.....</b>	<b>74</b>

9.1. Elméleti háttér.....	74
9.2. Mérés leírása.....	76
9.2.1. A kísérleti berendezés.....	76
9.2.3. Etil-acetát elszappanosítása .....	78
9.2.4. Alkalmazott analitikai módszerek .....	79
9.2.5. Konverzió meghatározása.....	79
9.3. Feladat .....	80
<b>10. Azeotróp desztillációval kísért észterképződési reakció vizsgálata .....</b>	<b>81</b>
10.1. A mérés leírása .....	81
10.1.1. Szakaszos reaktor teljes reflux mellett .....	83
10.1.2. Szakaszos reaktor azeotróp desztillációval kísérve .....	83
10.2. Feladat .....	83
<b>11. Extraktív rektifikálás .....</b>	<b>84</b>
11.1. Elméleti háttér.....	84
11.2. Mérés leírása.....	85
11.2.1. A laboratóriumi berendezés.....	85
11.2.2. Diklór-metán – metanol elegy elválasztása.....	87
11.3. Feladat .....	88
<b>12. Szimulált mozgóréteges folyadék kromatográfia .....</b>	<b>90</b>
12.1. Elméleti háttér.....	90
12.1.1. Valódi és szimulált mozgóréteges kromatográfia .....	90
12.1.2. A szimulált mozgóréteges folyadék kromatográfia elméleti ciklusa.....	92
12.1.3. Morbidelli kritériumok .....	95
12.1.4. Morbidelli féle háromszög.....	97
12.1.5. Kihozatal és termelékenység .....	98
12.2. Mérés leírása.....	99

12.2.1. A laboratóriumi készülék .....	99
12.2.2. Fenilalanin – nátrium-szulfát tartalmú elegy elválasztása.....	101
12.2.3. Számítások elvégzése .....	102
12.2.4. Szimuláció végzése.....	103
12.3. Feladat .....	103
<b>13. Reaktív adszorpció .....</b>	<b>105</b>
13.1. Elméleti háttér.....	105
13.2. Mérés leírása.....	106
13.2.1. Lejátszódó folyamatok .....	106
13.2.2. Kinetikai vizsgálatok .....	107
13.2.3. Kinetikai számítások .....	107
13.3. Feladat .....	108
<b>14. Pervaporáció .....</b>	<b>109</b>
14.1. Elméleti háttér.....	109
14.2. Mérés leírása.....	110
14.3. Feladat .....	112
<b>15. Kristályosítás.....</b>	<b>113</b>
15.1. Elméleti háttér.....	113
15.1.1. Alapfogalmak .....	113
15.1.2. Telítés, túltelítés.....	114
15.1.3. A kristályképződés folyamata .....	115
15.1.4. A kristályképződést befolyásoló tényezők .....	118
15.2. Mérés leírás .....	119
15.2.1. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristályosodásának vizsgálata .....	119
15.2.2. CuSO <sub>4</sub> kristályosodásának vizsgálata.....	120
15.3. Feladat .....	121

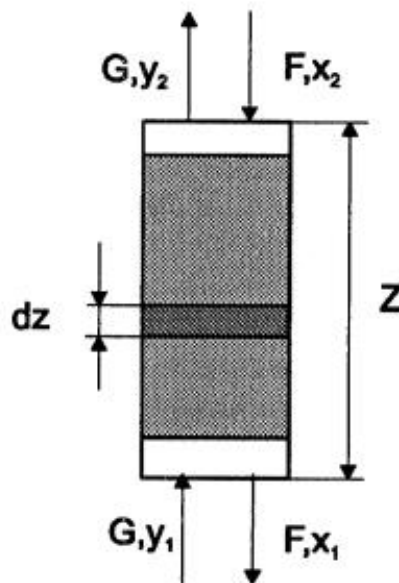
<b>16. Szilárd-folyadék extrakció.....</b>	<b>122</b>
16.1. Elméleti háttér.....	122
16.2. Mérés leírása.....	123
<b>17. Abszorpció vizsgálata habkolonnában .....</b>	<b>126</b>
17.1. Elméleti háttér.....	126
17.1.1. Tányéros kolonnák .....	126
17.1.2. Anyagátadás habkolonnában .....	127
17.2. Mérés leírása.....	129
17.2.1. A készülék hidrodinamikájának vizsgálata .....	130
17.2.2. Abszorpció vizsgálata.....	130
17.3. Feladat .....	131
<b>Irodalomjegyzék .....</b>	<b>132</b>



# 1. Abszorpció vizsgálata töltetes abszorberben

## 1.1. Elméleti háttér

Az abszorpció az a folyamat, amelynek során a gáz a határfelületen keresztül a folyadékba hatol, és ebben a folyadékban oldódik. Az **1.1. ábrán** egy ellenáramú abszorber vázlatos rajza látható.  $G$  térfogatáramú gázt vezetünk időegység alatt az oszlopon keresztül alulról felfelé. A gázban  $y_1$  az abszorbeálandó komponens koncentrációja a belépésnél és ez  $y_2$  értékre csökken az abszorpció során. A folyadékfázis mennyisége  $F$  és a benne az abszorbeált komponens koncentrációja  $x_2$  értékről  $x_1$  értékre nő. Az oszlop hossza  $Z$ , az oszlop hossza irányába mutató helykoordináta  $z$ .



1.1. ábra: Ellenáramú abszorber

Tekintsük azt az esetet amikor a gáz az abszorbeált komponens kis mennyiségben tartalmazza, így feltételezhetjük, hogy a  $G$  és az  $F$  térfogatáram a  $z$  koordináta mentén állandó. Jelöljük  $dM$ -mel a komponensnek azt a mennyiségét, amely az oszlop  $dz$  hosszúságú szakaszában a gázfázisból a folyadékfázisba oldódik. Ez a mennyiség kifejezhető a  $dz$  hosszúságú oszlopban bekövetkező koncentráció változással (1-1.).

$$dM = G dy \quad 1-1.$$

A komponensmegmaradás elvének érvényesülése miatt:

$$dM = G dy = F dx \quad 1-2.$$

A 1-2. egyenletből a munkavonal egyenlete (1-2.-1-3.) megállapítható, ha integráljuk az egyenlet mindkét oldalát az oszlop tetején uralkodó ( $x_2, y_2$ ) és az adott  $z$  helyen lévő ( $x, y$ ) koncentrációk között:

$$G \int_{y_2}^y dy = F \int_{x_2}^x dx \quad 1-3.$$

$$G (y - y_2) = F (x - x_2) \quad 1-4.$$

A szokásos alakban írva (1-5.):

$$y = \frac{F}{G} (x - x_2) + y_2 \quad 1-5.$$

A munkavonal kifejezi az oszlop adott helyén ( $z$ ) a folyadék- és gázfázisban uralkodó koncentrációk ( $x, y$ ) közötti kapcsolatot. Az 1-5. egyenlet megmutatja, hogy egy olyan koordinátarendszerben ahol  $x$  tengely a folyadékfázisbeli koncentráció, míg az  $y$  tengely a gázfázisbeli koncentráció a munkavonal egyenes (ha  $F$  és  $G$  állandó) és meredekségét az  $F/G$  arány határozza meg.

A gázfázisból a folyadékfázisba átadott komponens mennyisége az átadás kinetikai egyenletével is kifejezhető. Az átadott komponens mennyisége arányos az átadási tényezővel ( $\beta_G$  és  $\beta_F$ ), az oszloprészben rendelkezésre álló érintkezési felülettel és a hajtóerővel ( $\Delta x$  vagy  $\Delta y$ ). A  $dz$  hosszúságú oszlopban az érintkezési felület (1-6.):

$$A = \omega \frac{D^2 \pi}{4} dz \quad 1-6.$$

Ahol:

$\omega$ : fajlagos felület

$\frac{D^2 \pi}{4} dz$ : az oszloprész térfogata

A hajtóerő és az átadási tényező folyadék-és gázkoncentrációval egyaránt kifejezhető. Írjuk fel gázkoncentrációval kifejezve a komponensmérleget (1-7.):

$$G dy = \beta_G \omega \frac{D^2 \pi}{4} \Delta y dz \quad 1-7.$$

Rendezzük át a 1-7. egyenletet és integráljuk (0, z) intervallumban, ha z helyen a koncentráció y:

$$\int_{y_2}^y \frac{dy}{\Delta y} = \frac{\beta_G \omega D^2 \pi}{4 G} \int_0^z dz = \frac{\beta_G \omega D^2 \pi}{4 G} z \quad 1-8.$$

Ha az 1-7. egyenletet teljes Z oszlop hosszúságúra integráljuk, akkor:

$$\int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{\Delta y} = \frac{\beta_G \omega D^2 \pi}{4 G} Z \quad 1-9.$$

1-9. egyenletet átrendezve kapjuk, az oszlop teljes magasságát (Z):

$$Z = \frac{4 G}{\beta_G \omega D^2 \pi} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{\Delta y} = \frac{v_G^0}{\beta_G \omega} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{\Delta y} \quad 1-10.$$

Ahol:

$$\frac{v_0}{\beta_G \omega} = H_G: \text{ az átviteli egység magasság}$$

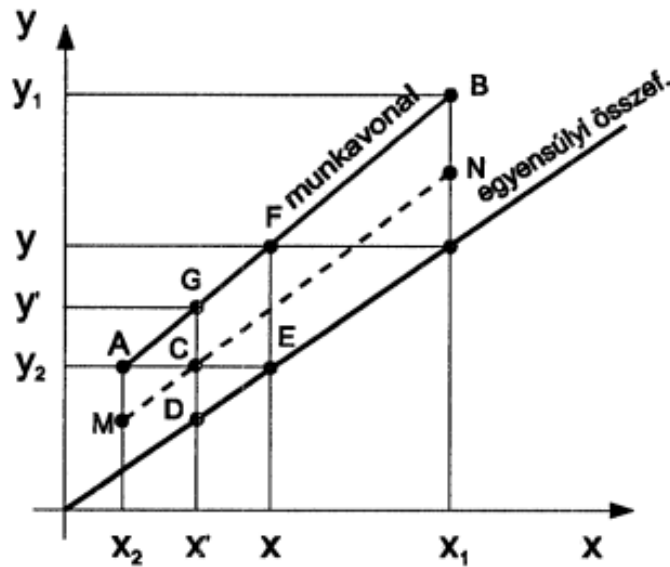
$$\int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{\Delta y} = N_G: \text{ átviteli egységyszám}$$

$$v_G^0: \text{ üreskeresztmetszeti gázsebesség}$$

Az átviteli egység ( $N_G$ ) a készülék azon része, ahol valamely fázis koncentrációváltozása éppen az átlagos hajtóerővel egyezik meg.

Az átviteli egységyszám meghatározható grafikus integrálással, analitikus integrálással és Baker-módszerrel grafikusán. A Baker-módszerrel az átviteli egységyszám meghatározása az **1.2. ábra** alapján a következőképpen történik.

Az AB szakasz a munkavonal. Először MN segédvonalat megrajzoljuk oly módon, hogy a munkavonal és az egyensúlyi görbe közötti  $y$  értékeket megfelezzük. Majd a szerkesztésnél úgy járunk el, hogy az A pontból kiindulva vízszintes irányba egyenest rajzolunk. Ezen az egyenesen felmérjük az AC szakasz kétszeresét és így kapjuk az E pontot. Az E pontból függőleges egyenest rajzolunk a munkavonalig, így kapjuk az FE szakaszt. Az oszlopnak az AEF háromszöggel jellemzett szakaszán a létrejövő koncentrációváltozás megegyezik az átlagos hajtóerővel, tehát az oszlopnak ezen szakaszát egy átviteli egységnek nevezzük. Az AB szakasz végpontjai között az előbb ismertetett módon megrajzolható háromszögek száma az átviteli egységek száma. Ez a módszer csak akkor alkalmazható elfogadható pontossággal, ha az egyensúlyi görbe és a munkavonal közel egyenes.



1.2. ábra: Átviteli egységszám meghatározás Baker-módszerrel

Az átviteli egységmagasság függ az átadási felülettől is, amely empirikus összefüggéssel határozható meg (1-11.):

$$\omega = 5,9 \left( \frac{B_f}{B_g} \right)^{0,337} \left( \frac{\rho_g}{\rho_f} \right)^{0,187} \left( \frac{\mu_f}{\mu_g} \right)^{0,0375} \omega_T \quad 1-11.$$

Ahol:

$B_f$ : a folyadék tömegárama ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$ )

$B_g$ : a gáz tömegárama ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$ )

$\rho_f$ : a folyadék sűrűsége ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\rho_g$ : a gáz sűrűsége ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\mu_f$ : a folyadék dinamikai viszkozitása ( $\text{Pa s}$ )

$\mu_g$ : a gáz dinamikai viszkozitása ( $\text{Pa s}$ )

$\omega_T$ : a töltet fajlagos felülete ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )

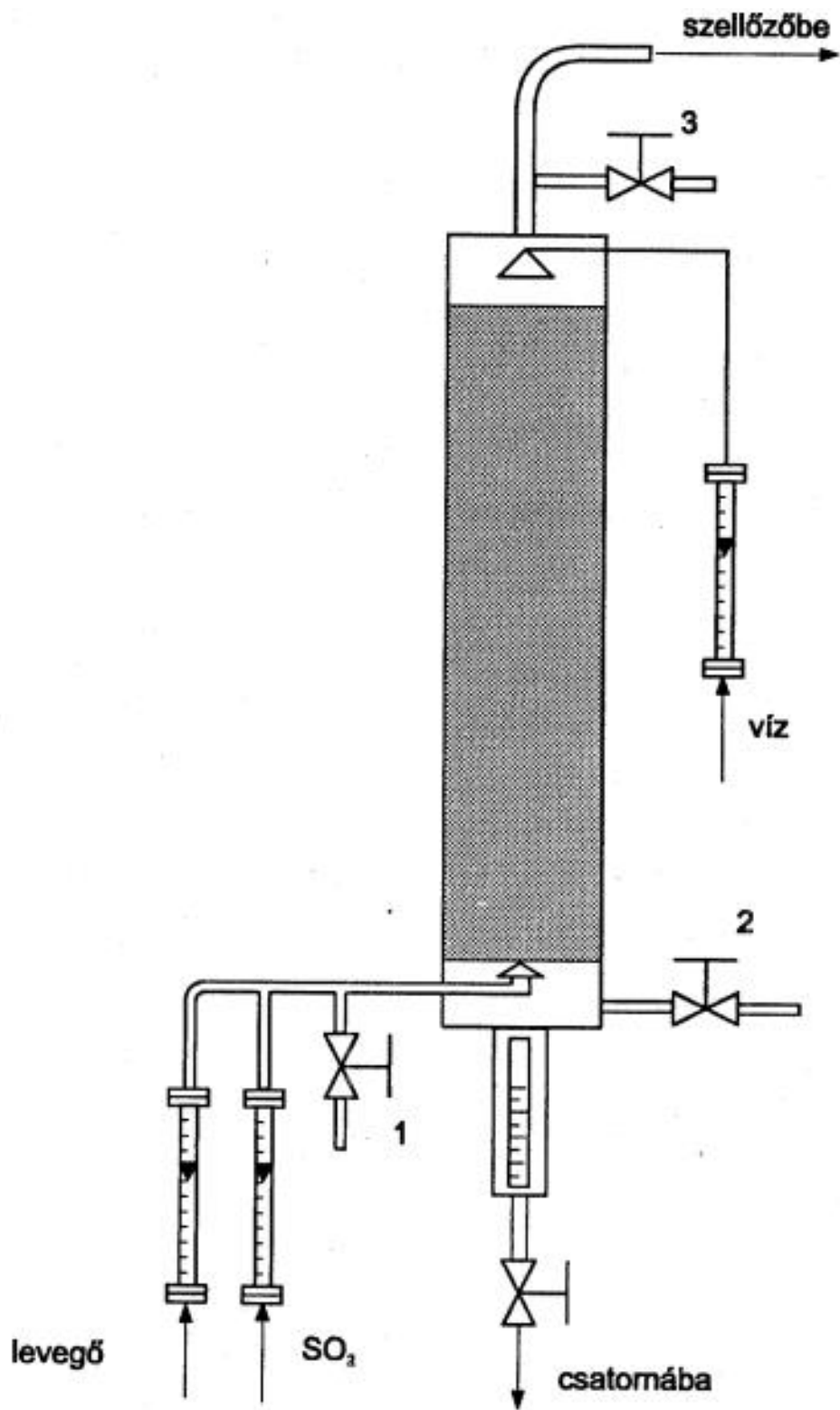
## 1.2. Mérés leírása

### 1.2.1. A laboratóriumi berendezés

A laboratóriumi méréseknél alkalmazott abszorpciós berendezés vázlatát az **1.3. ábra** szemlélteti. Az oszlop 0,15 m átmérőjű, 2,0 m hosszú, Raschig-gyűrűvel töltött. A töltet mérete 10x10x1,8 mm, fajlagos felülete ( $\omega_T$ ) 440  $\text{m}^2/\text{m}^3$ .

A mérések során kén-dioxid tartalmú gázból kén-dioxidot nyeletünk el vízzel. Az oszlop alján lép be a kén-dioxid tartalmú gáz, melyet a központi levegővezetékéből vett levegő és kén-dioxid gáz keverésével állítunk elő. A víz, a levegő és a kén-dioxid térfogatárama szeleppel szabályozható, mennyisége rotaméteren mérhető. A kén-dioxid mennyiségét mérő rotaméter levegőre van kalibrálva, ezért a kén-dioxid tényleges térfogatáramát a móltömegek, illetve a sűrűségek alapján kell kiszámolni.

A mérés során a mérésvezető által megadott gáz- és folyadék betáplálásoknál kell meghatározni a be- és kilépő gáz, valamint a kilépő folyadék koncentrációját a stacionárius állapot beállta után.



1.3. ábra: A laboratóriumi berendezés vázlata

### 1.2.2. Folyadékmintavétel és elemzés

Az oszlop alján lehetőség van folyadék minta vételére. Csiszoltos dugós Erlenmeyer lombikba 5 ml 0,1 n jód oldatot mérünk, melyet megsavanyítunk és tömegét analitikai mérleggel lemérjük ( $m_1$ ).

A folyadék mintavevő csonkon át injekciós tűvel mintát veszünk. A mintából kb. 3 ml-t a jódoldatot tartalmazó csiszoltos Erlenmeyer lombikba tesszük, majd a lombik tömegét ismét lemérjük ( $m_2$ ). A visszamaradt jódoldatot 0,1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tal visszatitráljuk (B).

A számításokhoz feljegyezzük a jód oldat faktorát ( $f_{\text{I}_2}$ ) és a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oldat faktorát ( $f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ).

Az **1.1. táblázat** a kén-dioxid – víz rendszer egyensúlyi adatait tartalmazza.

**1.1. táblázat:** Gáz-folyadék egyensúlyi adatok (kén-dioxid – víz rendszer)

$P_{\text{SO}_2}$ (torr)	x (sr. $\text{SO}_2/100$ sr. víz)	x (-)	y (-)
567,0	10,00	0,02736	0,74605
419,0	7,50	0,02066	0,55132
270,0	5,00	0,01387	0,35526
127,0	2,50	0,00698	0,16711
71,0	1,50	0,00420	0,09342
44,0	1,00	0,00280	0,05789
28,0	0,70	0,00196	0,03684
19,3	0,50	0,00140	0,02539
10,0	0,30	0,00084	0,01316
5,7	0,20	0,00056	0,00750
3,8	0,15	0,00042	0,00500
2,2	0,10	0,00028	0,00289
0,8	0,05	0,00014	0,00105
0,3	0,02	0,00006	0,00039

### 1.3. Feladat

1. A mért adatokból meg kell határozni a be- és kilépő gáz, valamint a kilépő folyadék koncentrációját.
2. Fel kell rajzolni az egyensúlyi görbét és a munkavonalat.
3. A Baker-módszerrel meg kell határozni az átviteli egységszámot.
4. Meg kell határozni az átviteli egységmagasságot.
5. A tényleges átadási felület és az átadási egységmagasság ismeretében kiszámolandó a különböző betáplálásoknál az átadási tényező értéke m/s-ban.
6. Meg kell határozni az átadási tényező függését a betáplálástól és diagramon ábrázolni.



## 2. Rektifikálás töltetes oszlopban

### 2.1. Elméleti háttér

A rektifikálás folyadékelegyek szétválasztása ismételt desztilláció útján, melyet úgy valósítunk meg, hogy a folyadék és gőz ellenáramban közvetlenül érintkeznek egymással és közben a nem egyensúlyban lévő gőz és folyadék fázis között kétirányú komponens és hőátadás megy végbe.

A továbbiakban kétkomponensű elegyek rektifikálásával foglalkozunk, ahol A az illékonyabb, B a nehezebb komponens.

Kétkomponensű elegy rektifikálása esetén a szétválaszthatóságra a relatív illékonyság jellemző (2-1.). Minél nagyobb  $\alpha$  annál jobban elválasztható az elegy.

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0} = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} \quad 2-1.$$

Ahol:

$p_A^0$ : az A komponens egyensúlyi gőznyomása

$p_B^0$ : a B komponens egyensúlyi gőznyomása

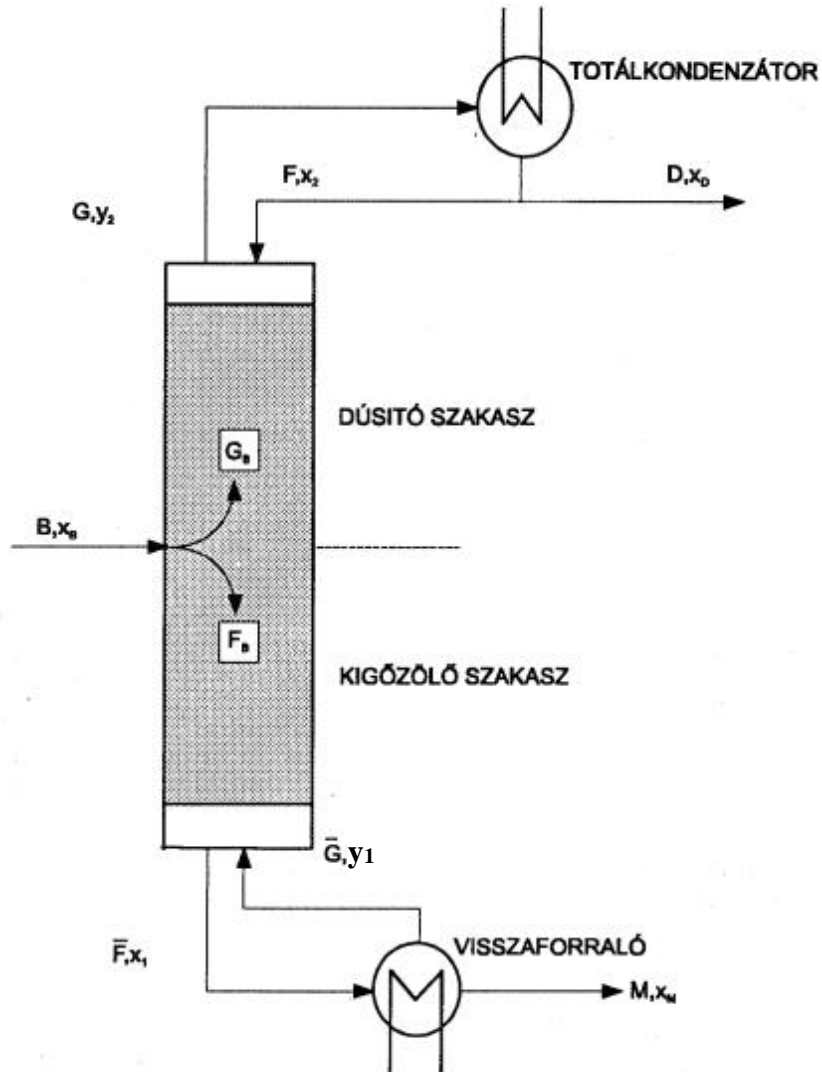
x: az A komponens molfrakciója a folyadékfázisban

y: az A komponens molfrakciója a gázfázisban

Kétkomponensű elegy rektifikálásának számításánál a következő egyszerűsítő feltételezéseket tesszük:

- A szétválasztandó elegy komponenseinek elegyedési hője zérus.
- Az elegy komponenseinek moláris párolgáshője ill. kondenzációs hője azonos (állandó moláris túlfolyás feltétele).
- Az oszlop tetejéről a kondenzátorba jutó gőz összetétele megegyezik a desztillátum összetételével (totálkondenzáció feltétele).
- A forralóból távozó gőz összetétele megegyezik a fenéktermék összetételével.

A rektifikáló oszlop anyagáramait a **2.1. ábrán** láthatjuk. B a betáplálás, D a desztillátum, M a maradék móláruma, az illékonyabb komponensre nézve az egyes fázis összetétele móltörtben kifejezve rendre  $x_B$ ,  $x_D$ ,  $x_M$ .



**2.1. ábra:** A rektifikáló oszlop anyagáramai

A teljes oszlop bruttó tömegmérlege:

$$B = D + M \quad 2-2.$$

Az illékonyabb komponensre vonatkozó fajlagos tömegmérleg:

$$B x_B = D x_D + M x_M \quad 2-3.$$

A rektifikáló oszlopot a betáplálás helye a számítások szempontjából két részre osztja. A két oszloprészben, a felső (dúsító) és az alsó (kigőzőlő) szakaszban a fázisok tömegárama és aránya is eltérő. A rektifikáló oszlopra két munkavonal írható fel.

Felső munkavonal:

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{1}{R+1}x_D \quad 2-4.$$

Ahol:

x: folyadékfázis összetétele (-)

y: gőzfázis összetétele (-)

$x_D$ : desztillátum összetétele (-)

$R = \frac{F}{D}$ : refluxarány, amely az oszlop tetején visszavezetett folyadék (F) mennyiségének és az elvett desztillátum (D) mennyiségének aránya (-)

Alsó munkavonal:

$$y = \frac{R_r + 1}{R_r}x - \frac{1}{R_r}x_M \quad 2-5.$$

Ahol:

x: folyadékfázis összetétele (-)

y: gőzfázis összetétele (-)

$x_M$ : maradék összetétele (-)

$R_r = \frac{\bar{G}}{M}$ : visszaforralási arány, amely az oszlop alján visszavezetett gőz ( $\bar{G}$ ) mennyiségének és az elvett maradék (M) mennyiségének aránya (-)

A rektifikáló oszlop dúsító és kigőzőlő szakaszának találkozási pontjában, tehát a betáplálási tányéron a felső és alsó munkavonal egyenlete egyidejűleg érvényes.

Jellemezzük a betáplálás hőállapotát q-val:

$$q = \frac{F_B}{B} = \frac{Q}{\Delta H} \quad 2-6.$$

Ahol:

$F_B$ : a betáplálás folyadék részének mólárama (kmol/h)

$B$ : a teljes betáplálás mólárama (kmol/h)

$Q$ : a betáplálás folyadék részének elpárolgatásához szükséges hőmennyiség (kJ/kmol)

$\Delta H$ : a betáplált elegy párolgáshője (kJ/kmol)

A betáplálás helyére a  $q$ -vonal egyenlete adható meg:

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{1}{q-1}x_B \quad 2-7.$$

Ahol:

$x$ : folyadékfázis összetétele (-)

$y$ : gőzfázis összetétele (-)

$x_B$ : betáplálás összetétele (-)

## 2.2. Mérés leírása

### 2.2.1. A laboratóriumi berendezés

A laboratóriumban található rektifikáló berendezés 0,8 m magas, 0,06 m átmérőjű, 8x8x1,5 mm méretű Raschiggyűrűvel töltött oszlop (**2.2. ábra**). A töltet fajlagos felülete ( $\omega_T$ ) 570 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Az oszlopban etil-alkohol – víz elegyet választunk szét. Az egyensúlyi adatokat a **2.1. táblázat** tartalmazza.

Az oszlopot alulról fűtjük, a tetején távozó gőzt vizes hűtőben kondenzáltatjuk. A kondenzátumot két részre osztjuk, az egyik részt desztillátumként elveszük, a másik részt pedig refluxként visszavezetjük. A betáplálást és a refluxot dugattyús szivattyú szállítja rotamétereken keresztül az oszlop tetejére, illetve a közepére. Az áramok mennyiségét a dugattyúk lökethosszának változtatásával szabályozzuk. A maradék-, és a fejtermék elvétel mennyiségét teflonszelepekkel állítjuk be, és köbözéssel mérjük.

A mérés során használt rotaméterek 20 °C-os vízre vannak kalibrálva, ezért az alkohol-víz elegy miatt a mutatott értékeket át kell számítani a tényleges térfogatáramokra a következő képlettel:

$$Q_a = Q_v \sqrt{\frac{\rho_u - \rho_a}{\rho_u - \rho_v} \frac{\rho_v}{\rho_a}} \quad 2-8.$$

Ahol:

$Q_a$ : az alkohol-víz elegy térfogatárama ( $m^3/h$ )

$Q_v$ : a rotaméterről leolvasott érték a ( $m^3/h$ )

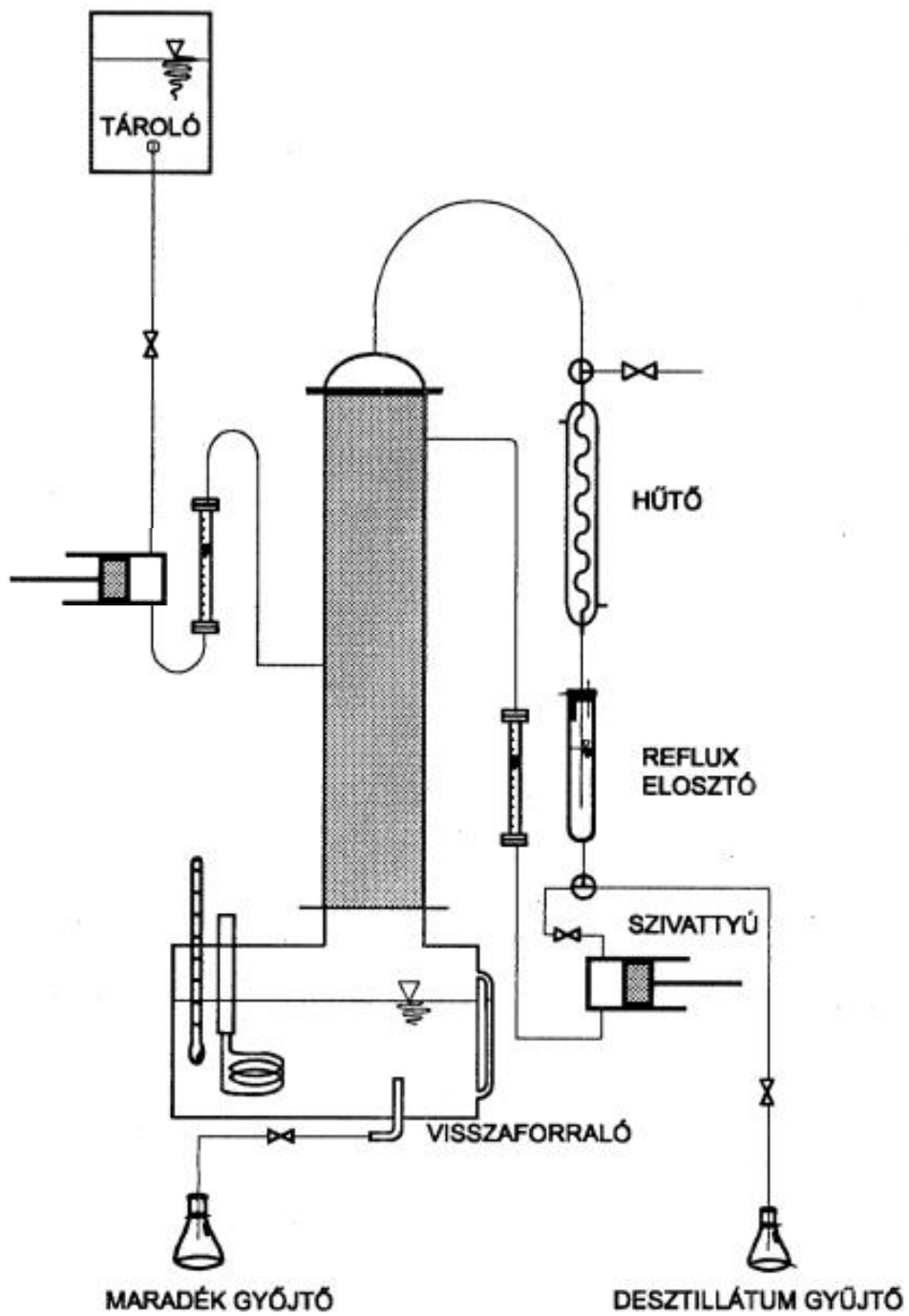
$\rho_a$ : az alkohol-víz elegy sűrűsége ( $kg/m^3$ )

$\rho_v$ : víz sűrűsége ( $kg/m^3$ )

$\rho_u$ : az úszó sűrűsége ( $kg/m^3$ ), amely alumínium esetén  $\rho_u=2,7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

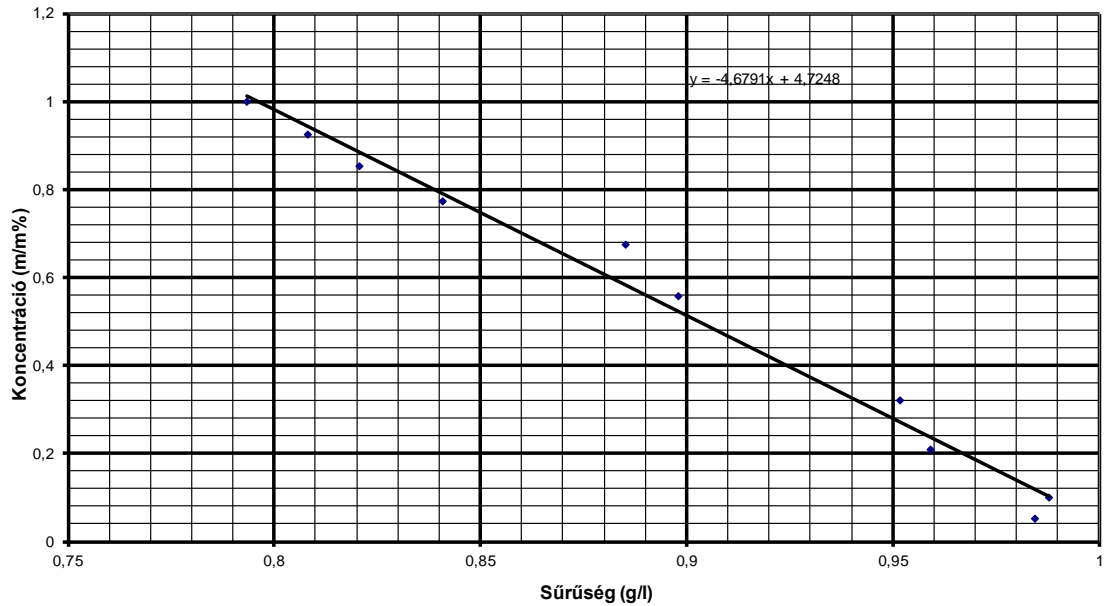
**2.1. táblázat:** Gőz- folyadék gyensúlyi adatok (etil-alkohol –víz rendszer)

T (°C)	x (-)	y (-)
100,0	0	0
90,00	0,05	0,3372
85,93	0,10	0,4521
83,97	0,15	0,5056
82,90	0,20	0,5359
81,14	0,25	0,5589
81,52	0,30	0,5794
80,99	0,35	0,5987
80,52	0,40	0,6177
80,10	0,45	0,6371
79,75	0,50	0,6558
79,42	0,55	0,6765
79,13	0,60	0,6986
78,85	0,65	0,7250
78,60	0,70	0,7550
78,42	0,75	0,7840
78,30	0,80	0,8167
78,22	0,85	0,8591
78,20	0,90	0,8959
78,24	0,95	0,9474
78,33	1,00	1

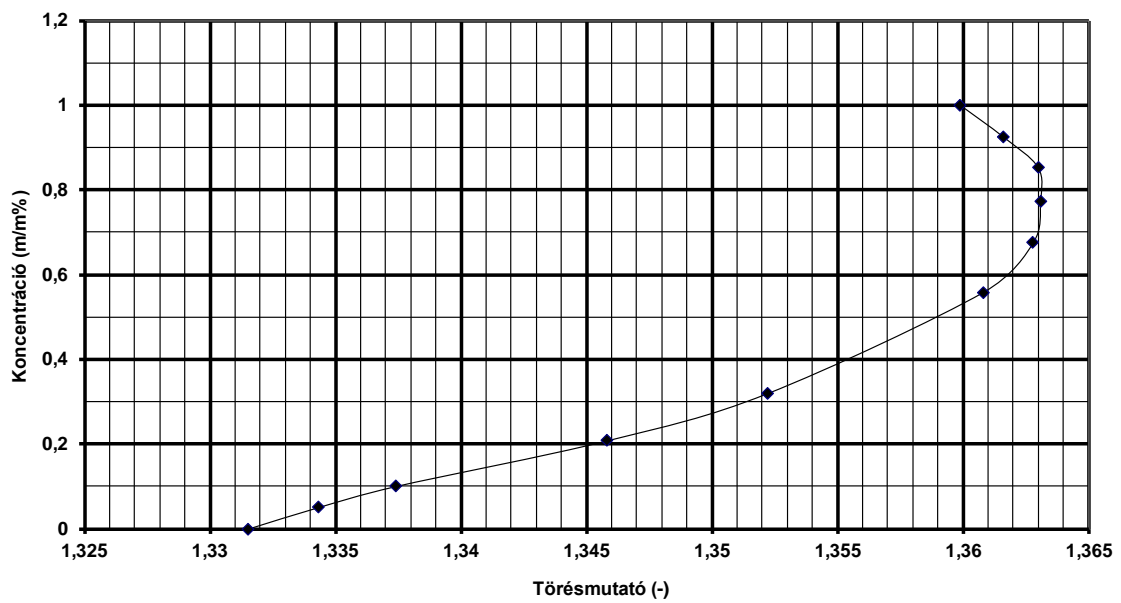


2.2. ábra: A laboratóriumi rektifikáló berendezés vázlata

Az etil-alkohol – víz elegy törésmutató-koncentráció és sűrűség-koncentráció összefüggéseit a 2.3. és 2.4. ábrák mutatják.



2.3. ábra: Az etil-alkohol – víz elegy sűrűség-koncentráció összefüggése



2.4. ábra: Az etil-alkohol – víz elegy törésmutató-koncentráció összefüggése

### 2.2.2. Minimális tányérszám meghatározása

A minimális tányérszám (egyensúlyi egységének száma,  $N_{\min}$ ) adott elegy esetén az oszlop minőségi teljesítőképességét jellemzi.

A mérést úgy végezzük, hogy a rektifikáló oszlopot elkezdjük felfűteni. Az oszlop tetején elvett gőzöket lekondenzáltatjuk és teljes egészében visszavezetjük az oszlopba, azaz a készüléket teljes reflux mellett üzemeltetjük. Ezután megvárjuk a stacionárius állapot beálltát. Ezt úgy ellenőrizzük, hogy a fejtermékből és a fenéktermékből kis mennyiségű mintát veszünk és megmérjük a törésmutatóját. A stacionárius állapotot az jelzi, hogy az egymás után vett fej- és fenéktermék minták törésmutatója (koncentrációja) nem változik.

Teljes reflux esetén a számításra alkalmas a Fenske-egyenlet, ha az  $\alpha$  relatív illékonyság értéke állandó.

$$N_{\min} = \frac{\left[ \frac{1 - x_M}{1 - x_D} \frac{x_D}{x_M} \right]}{\lg \alpha} - 1 \quad 2-9.$$

A relatív illékonyság etil-alkohol – víz rendszer esetén azonban nem állandó, ezért a számításhoz átlagos relatív illékonyságot ( $\bar{\alpha}$ ) állapítunk meg. Ehhez az etil-alkohol – víz elegy gőz-folyadék egyensúlyi adataiból az elválasztásnak megfelelő tartományra különböző ( $x, y$ ) értékpárokra a 2-1. egyenlettel  $\alpha$  értékeket számolunk. Az átlagos relatív illékonyságot az így kiszámított  $\alpha$  értékek számtani középértéke adja.

A minimális tányérszám meghatározható a McCabe-Thiele szerkesztéssel is. Ekkor a munkavonalak az  $x, y$  diagramban egyes iránytangensű egyenesek, azaz a végtelen reflux miatt a felső és az alsó munkavonal is az átlóra esik. A lépcsőzést az  $(x_D, x_D)$  pontból az  $(x_M, x_M)$  pontokig az átló és az egyensúlyi görbe között kell elvégezni.

### 2.2.3. Elméleti tányérszám meghatározása

A mérést úgy végezzük, hogy a rektifikáló oszlopot elkezdjük felfűteni teljes reflux mellett. Amikor megindul a kondenzálódás elindítjuk a fej- és fenéktermék elvételeket és a betáplálást. A terméklevételeket az előzetesen kiszámított értékekre állítjuk be. A stacionárius állapot beállása után mintát veszünk a termékekből. A stacionárius



üzemállapot esetén a fejtermék és fenéktermék összetételén nem változik. Ennek meglétét kis mennyiségű minta törésmutatójának megméréssel legalább háromszor ellenőrizzük. A mért adatok alapján számítható a refluxarány, a visszaforralási arány és a  $q$  értéke. Ez alapján az alsó- és felső munkavonal valamint a  $q$  vonal megrajzolható.

A **2.2. táblázat** a számításokhoz szükséges fajhő és párolgáshő értékeket tartalmazza.

**2.2. táblázat:** Fajhő és párolgáshő értékek a számításokhoz

	$c_p$ (J/mol K)	$\Delta H$ (J/mol)
etil-alkohol	109,7	39341
víz	75,3	40735

### 2.3. Feladat

1. A minimális tányérszám meghatározása Fenske-egyenlettel (ehhez szükséges  $\bar{\alpha}$  átlagos relatív illékonyság meghatározása és stacioner állapotban a fej és fenéktermék koncentrációja) és McCabe-Thiele féle szerkesztéssel.
2. Elméleti tányérszám meghatározása adott üzemállapot mellett (ehhez szükséges a refluxarány és a  $q$  értékének meghatározása).

### 3. Folyadék és szilárd fázisok közötti átadás

#### 3.1. Elméleti háttér

Az ioncserét reverzibilis folyamatnak tekintve, egy-vegyértékű A és B ionok cseréje esetén az alábbi módon írható fel a csereegyenlet (3.1.).



Ahol:

R: az ioncserélő gyanta vázát alkotó vegyületcsoport jele

A 3.1. egyenlet alapján kifejezhetjük koncentrációkkal az ún. látszólagos egyensúlyi állandókat ( $K_A^B, K_B^A$ ).

$$K_A^B = \frac{x_A \cdot y_B}{y_A \cdot x_B} \quad K_B^A = \frac{y_A \cdot x_B}{x_A \cdot y_B} \quad 3-2.$$

Ahol:

$y_i = \frac{q_i}{Q}$ : dimenziómentes koncentráció a gyantafázisban (-)

$x_i = \frac{c_i}{c_0}$ : dimenziómentes koncentráció a folyadékfázisban (-)

$c_i$ : az i-edik komponens koncentrációja a folyadékfázisban ( $\text{mol/m}^3$ )

$q_i$ : az i-edik komponens koncentrációja a szilárd fázisban ( $\text{mol/m}^3$  nedves gyanta)

$Q$ : az i-edik komponens összkoncentrációja a szilárdfázisban ( $\text{mol/m}^3$  nedves gyanta)

$c_0$ : az i-edik komponens összkoncentrációja a folyadékfázisban ( $\text{mol/m}^3$ )

Adott esetben ezek a kifejezések határozzák meg az egyensúlyi állapotot, ami azt jelenti, hogy a dinamikus egyensúly beállásáig (amikor a koncentrációk már nem változnak az egyes fázisokban) beszélhetünk átadási folyamatokról. A méréshez olyan tulajdonságú rendszert használunk (VARION KS –  $\text{Na}^+$ ), amelyiknél az egyensúlyi értékek szélsőségesek. Ez azt jelenti, hogy gyakorlatilag az egyensúly akkor áll be, ha a folyadékfázisban a  $\text{Na}^+$  koncentráció közel zérus, vagy ha a gyanta kimerült, azaz a kapacitásának megfelelő összes iont megkötötte.

Ilyenkor természetesen a folyadékfázisban a  $\text{Na}^+$  koncentráció valamilyen, a sztöchiometriai viszonyoknak megfelelő véges érték. Az egyensúly igen szélsőséges eltolódásának az a magyarázata, hogy a gyantából kilépő  $\text{H}^+$  ionok a szabad  $\text{OH}^-$  ionokkal kevésbé disszociáló  $\text{H}_2\text{O}$ -t adnak. Az ilyen típusú ioncserélő rendszereket "irreverzibilisnek" is szokás nevezni.

Nézzük először azt az esetet, amelyet a következő egyenlőtlenség jellemez (3.3.).

$$V_f c_0 > V_{gy} Q \quad 3-3.$$

Ahol:

$V_f$ : folyadékfázis térfogata ( $\text{m}^3$ )

$V_{gy}$ : gyantafázis térfogata ( $\text{m}^3$ )

Ebben az esetben addig megy a két fázis közötti anyagátadás, amíg a gyanta ki nem merül, vagyis az oldat  $\text{Na}^+$  koncentrációja egy kezdeti csökkenés után adott értékre áll be. Az átadás hajtóereje az egyensúlyi koncentrációtól való eltérés. Az egyensúlyi koncentráció, tekintve, hogy "irreverzibilis" folyamatról van szó, közel nulla. Azt a tényt, hogy a koncentráció az anyagátadás megszűnésével egy adott értékre áll be, a leíró egyenletben egy konstans segítségével vesszük figyelembe:

$$-V_f \frac{dc}{dt} = \beta F c + K \quad 3-4.$$

Ahol:

$\beta$ : komponensátadási tényező (m/s)

F: a szilárd fázis felülete ( $\text{m}^2$ )

t: az idő (s)

c: az oldat nátrium koncentrációja ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

K: konstans (mol/s)

Az átadás befejezésekor  $\frac{dc}{dt} = 0$ . Az oldatkoncentrációja kifejezhető a mérlegegyenletből.

$$V_f[c_0 - c] = V_{gy}Q \quad 3-5.$$

$$c = c_0 - \frac{V_{gy}}{V_f}Q \quad 3-6.$$

A 3-4. egyenletből ilyen módon meghatározhatjuk K értékét.

$$0 = \beta F \left[ c_0 - \frac{V_{gy}}{V_f}Q \right] + K \quad 3-7.$$

azaz

$$K = -\beta F \left[ c_0 - \frac{V_{gy}}{V_f}Q \right] \quad 3-8.$$

Ismerve most már K értékét és figyelembe véve a  $c=c_0$  ha  $t=0$  kezdeti feltételt, a 3-4. egyenlet integrálásával a következő megoldást kapjuk:

$$c = \frac{V_{gy}}{V_f} \cdot Q e^{-\frac{\beta F}{V_f}t} + c_0 - \frac{V_{gy}}{V_f}Q \quad 3-9.$$

A folyamat során a gyantafázis és a folyadékfázis között az anyagmegmaradás törvénye szerint fennáll:

$$V_f \frac{dc}{dt} = -V_{gy} \frac{dq}{dt} \quad 3-10.$$

A 3-9. és 3-10. egyenletek alapján a gyantafázisban a  $Na^+$  koncentráció változása:

$$q = \frac{Q}{1 - e^{-\frac{\beta F}{V_f}t}} \quad 3-11.$$

Vizsgáljuk meg ezután a komponensátadási tényezőt, ami az előzőekben leírt folyamatokat egészében véve magába foglalja. Bizonyos körülmények között az egymást követő lépések sebességkülönbsége akkora, hogy a sebességet meghatározó leglassúbb folyamat mellett a többi elhanyagolható.

Két ilyen szélsőséges esetet különböztetünk meg:

- nagy kezdeti ionkoncentráció esetén belső gátlású a rendszer,
- kis ionkoncentráció esetén külső gátlású.

Külső gátlás esetén a filmelmélet szerint a folyadék réteg vastagsága a gyantán,  $\delta$  és rajta keresztül  $\beta_K$  is a hidrodinamikai viszonyok függvénye.

$$\delta = \frac{D_i}{\beta_K} \quad 3-12.$$

Ahol:

$\delta$ : határréteg-vastagság (m)

$D_i$ : molekuláris diffúziós állandó ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$\beta_K$ : külső diffúziós gátlás tartományában a komponensátadási tényező ( $\text{m/s}$ )

A teljesen kevert reaktorban a közeg és a gyantaszemcse között relatív sebességkülönbség van. Ezt a relatív sebességkülönbséget (csúszási sebesség) lehet számítani az alábbi összefüggés alapján.

$$\frac{\beta_K \cdot d_{sz}}{D_i} = 2 + 0,6 \cdot \text{Re}^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad 3-13.$$

Ahol:

$d_{sz}$ : szemcseátmérő (m)

Re: Reynolds-szám ( $\text{Re} = \frac{d_{sz} \cdot v_{cs}}{\nu}$ )

$v_{cs}$ : a csúszási sebesség (m/s)

$\nu$ : a kinematikus viszkozitás ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

Sc: Schmidt-szám ( $\text{Sc} = \frac{\nu}{D_i}$ ) (-)

A hidrodinamika változásával változik a csúszási sebesség (a szemcse és a vele érintkező folyadék rész sebességének különbsége) is.

### 3.2. Mérés leírás

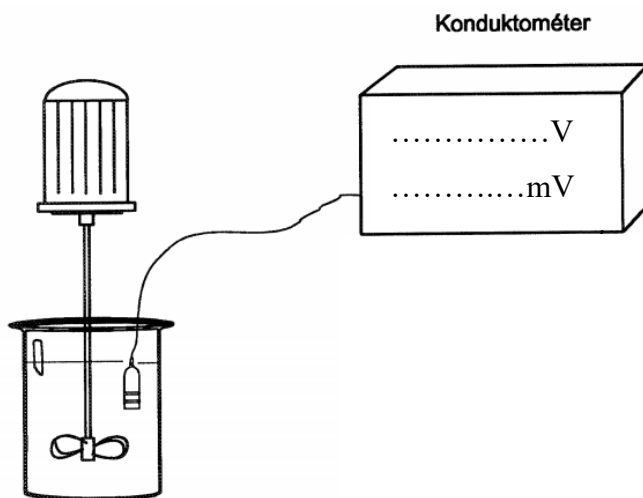
A gyakorlat során kationcserélő műgyanta és kationokat tartalmazó oldat közötti komponensátadását vizsgáljuk. A vizsgálat célja, hogy a hallgatók találkozzanak egy olyan feladattal (ami a mérnöki gyakorlatban sokszor előfordul), hogy az egyes részekben bonyolult mechanizmusú folyamat integrálisan jól és egyszerűen kezelhető. A példánkban szereplő ioncsere a következő részfolyamatokból áll:

- a) A cserélendő ion a határretegen keresztül a gyanta felületéhez diffundál (külső diffúzió)
- b) Diffúzióval a gyanta belsejébe hatol (belső diffúzió)
- c) Lejátszódik az ioncsere
- d) A lecserélt ion a gyanta felületéhez diffundál (belső diffúzió)
- e) Diffúzióval az oldat belsejébe jut a folyadékfilmen keresztül (külső diffúzió)

Ennek ellenére egyetlen paraméterrel, az átadási tényezővel jellemezzük ezt a folyamatsort, ami azt a könnyebbséget hozza magával, hogy nem kell az egész rendszer leírására túl bonyolult matematikai apparátust alkalmazni. Természetes következménye viszont az előzőeknek, hogy az átadási tényező a mérési körülmények függvényében változik, részben ezen változások meghatározására szolgál e gyakorlat.

#### 3.2.1. Laboratóriumi berendezés

A berendezés sémáját a **3.1. ábrán** mutatjuk be.



**3.1. ábra:** A laboratóriumi berendezés vázlata

### 3.2.2. Konduktométer kalibrálása

Bemérünk a berendezésbe 1000 cm<sup>3</sup> desztillált vizet, majd ehhez rendre 5-5 cm<sup>3</sup> 0,1 n, 2-2 cm<sup>3</sup> 1 n NaOH-t adunk és a lehetséges érzékenységek mellett mérjük a vezetőképességet. Felvesszük vezetőképesség-koncentráció diagrammot (kalibráló egyenes).

### 3.2.3. Átadási tényező meghatározása

A konduktométer kalibrálásánál előáll vizes NaOH oldatba 5 cm<sup>3</sup> térfogatú gyantát mérünk. Az ioncsere előrehaladtával az oldat NaOH tartalma fokozatosan csökken. A NaOH koncentrációt vezetőképesség méréssel követjük nyomon az időben. Ismerve a vezetőképesség-koncentráció összefüggést a folyadékfázisbeli ionkoncentráció az idő függvényében meghatározható.

Ennek ismeretében a megfelelő differenciál-egyenlet megoldásából az átadási tényezőt meghatározhatjuk. Eljárhatunk úgy is, hogy ábrázolva az  $\ln(c-k)$  vs.  $t$  függvényt, mindenkor  $-\frac{\beta F}{V_f}$  iránytangensű érintőt kapunk. Ebből a  $\beta$  kiszámítható. Kis koncentrációban ez  $\beta_K$ -val egyenlő. A gyanta átadási felületét az ürestérfogati tényező és a gyantaszemcse átmérője alapján határozhatjuk meg. A méréseket Dowex 650 és/vagy Varion KSM gyantákkal is elvégezzük. Feljegyezzük a gyanták tárolóüvegén található szemcsemértet ( $d_{sz}$ ) és ürestérfogati tényező ( $\varepsilon$ ) értékét.

## 3.3. Feladatok

1. Konduktométer kalibrálása.
2. Átadási tényező meghatározása külső diffúziós gátlás tartományában ( $\beta_K$ ).
3. Határrétegvastagság meghatározása  $\beta_K$ -ból ( $D_i = 2,03 \cdot 10^{-9}$  m/s).
4. Csúszási sebesség meghatározása a  $Sc$  és  $Re$  ismeretében ( $v = 10^{-6}$  m/s).

## 4. Ioncsere folyamatának vizsgálata állóágyas oszlopban

### 4.1. Elméleti háttér

A különböző iparágakban egyre elterjedtebben használják az ioncserés eljárásokat (kazántápvíz előkészítése, értékes vagy környezetszennyező ionok kinyerése stb...).

A laboratóriumi gyakorlat során az iparban széleskörűen alkalmazott állóágyas műveletet tanulmányozhatjuk. A művelet több részművelet ciklikus egymásutáni végrehajtásából tevődik össze. A művelet ciklikus jellege abból adódik, hogy a két fázis közül az egyik áll (gyantafázis), így a koncentráció a hely és az idő függvényében is változik. Stacioner állapot nem állhat be, tehát az ún. telítési periódust egy regenerálási periódus követi, ciklikusan.

A laboratóriumi gyakorlat során ioncserélő műgyanta (VARION KS erősen savas kationcserélő) és a folyadékfázis között különböző ionfélések cseréjét valósítjuk meg. A VARION ioncserélő műgyanták polisztirol alapú divinilbenzollal térhálósított készítmények. Ioncsere kapacitásuk nagy, kémiai és mechanikai szempontból ellenálló, aktív csoportjaik egyenletesen oszlanak el a gyantavázon.

A fázisok közötti anyagátadás mértékének meghatározásához az ioncsere egyensúlyi viszonyait, valamint az ioncsere sebességét leíró matematikai összefüggéseket és az ioncserélő gyanta jellemzőit (például kapacitás) kell ismernünk.

#### 4.1.1. Ioncsere egyensúly

Az ioncserét reverzibilis folyamatnak tekintve, egy-vegyértékű A és B ionok cseréje esetén az alábbi módon írható fel a csereegyenlet:



Ahol:

R: az ioncserélő gyanta vázát alkotó vegyületcsoport jele

A 4-1. egyenlet alapján kifejezhetjük koncentrációkkal az ún. látszólagos egyensúlyi állandókat ( $K_A^B, K_B^A$ ).



$$K_A^B = \frac{x_A \cdot y_B}{y_A \cdot x_B} \quad K_B^A = \frac{y_A \cdot x_B}{x_A \cdot y_B} \quad 4-2.$$

Ahol:

$y_i = \frac{q_i}{Q}$ : dimenziómentes koncentráció a gyantafázisban (-)

$x_i = \frac{c_i}{c_0}$ : dimenziómentes koncentráció a folyadékfázisban (-)

$c_i$ : az i-edik cserélődő komponens koncentrációja a folyadékfázisban, (kmol/m<sup>3</sup>)

$c_0$ : a kationok összkoncentrációja a folyadékfázisban, (kmol/m<sup>3</sup>)

$q_i$ : az i-edik cserélődő komponens koncentrációja a szilárd fázisban (kmol/m<sup>3</sup> nedves gyanta)

$Q$ : a kationok összkoncentrációja a gyantában, (kapacitás), (kmol/m<sup>3</sup> nedves gyanta)

Kétkomponensű rendszerre átírhatjuk a 4-2. kifejezéseket.

$$K_A^B = \frac{(1 - x_B) \cdot y_B}{(1 - y_B) \cdot x_B} \quad K_B^A = \frac{y_A \cdot (1 - x_A)}{x_A \cdot (1 - y_A)} \quad 4-3.$$

Látható, hogy annál könnyebb elválasztanunk ioncsere segítségével az A és B komponenseket egymástól, minél jobban eltér az egyensúlyi állandó 1-től. Ha az A komponenst kívánjuk az oldatból eltávolítani B formájú ioncsere segítségével, akkor azt annál könnyebben megtehetjük, minél nagyobb  $K_B^A$  mint 1. Ha a B komponenst kívánjuk az oldatból kivonni, akkor számunkra a  $K_B^A < 1$  reláció a kedvező.

Irreverzibilis ioncsere esetén  $K_B^A$ , illetve  $K_A^B$  értéke zérus, vagy pozitív végtelen értéket vehet fel. Ilyen eset akkor áll elő, ha a folyadékfázisban kémiai reakció fogyasztja a gyantából a folyadékba vándorló komponenst. Ha ez a reakció nagyon gyors, akkor  $x_A$ , illetve  $x_B$  értéke gyakorlatilag zérus, tehát az egyensúlyi állandók a fenti értékeket veszik fel.

A gyantában uralkodó koncentrációk kifejezésénél használtuk az ioncsere gyanta kapacitásának fogalmát. Az ioncsere gyanták kapacitása fontos, mennyiségi jellemzésre szolgáló adat.

#### 4.1.2. Az ioncsere kinetikája

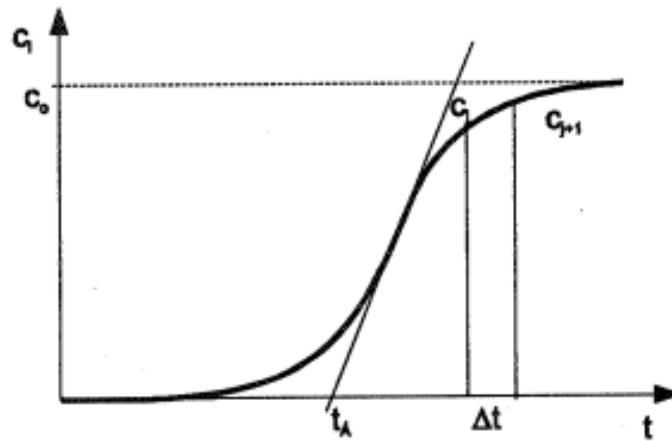
Az ioncsere összetett folyamat és az alábbi lépéseken keresztül valósul meg:

- a) A cserélendő ion a határretegen keresztül a gyanta felületéhez diffundál (külső diffúzió)
- b) Diffúzióval a gyanta belsejébe hatol (belső diffúzió)
- c) Lejátszódik az ioncsere
- d) A lecserélt ion a gyanta felületéhez diffundál (belső diffúzió)
- e) Diffúzióval az oldat belsejébe jut a folyadékfilmen keresztül (külső diffúzió)

Az ioncsere kinetikáját döntően a diffúziós folyamatok szabják meg. Esetünkben az ioncsere reakciósebessége jóval nagyobb a diffúziós részfolyamatok sebességénél, tehát a külső diffúzió, illetve a belső diffúzió, vagy mindkettő határozza meg az ioncsere kinetikáját. Boyd és munkatársai kísérleti úton kimutatták, hogy  $c_0 < 0,05$  N oldatok esetében a külső diffúzió a sebességmeghatározó, míg töményebb oldatokban  $c_0 > 0,1$  N az ionoknak a gyantaszemcsén belüli diffúziója. Természetesen a hidrodinamikai viszonyok megváltozása is befolyásolhatja a sebességmeghatározó folyamatok határait. Ebben az esetben ugyanis a határreteg vastagsága változik meg. Így magyarázható meg az a jelenség, hogy azonos  $c_0$  koncentrációértékek és  $D$  diffúziós állandó esetén a külső diffúziós gátlást belső váltja fel a hidrodinamikai viszonyok megváltozása miatt.

Állóágyas ioncserélő berendezésben, ha a betáplált folyadék és az ioncserélő gyanta között anyagátadás indul meg, akkor a folyadék áramlásának irányában koncentrációgradiens keletkezik, ezt ioncserélő zónának nevezzük. Az anyagátadás addig tart, amíg a betáplált oldat és a gyanta között be nem áll az egyensúly.

Egy bizonyos időpillanatban az oszlop egy része már egyensúlyban van, tehát ioncsere szempontjából inertté vált. Az ioncsere zóna a folyadék áramlási irányában fokozatosan halad előre. Ha az ioncserélő oszlopból kilépő folyadék megfelelő komponensének koncentrációját ( $c_i$ ) meghatározzuk az idő függvényében, akkor az áttörési görbét kapjuk meg (**4.1. ábra**). Az áttörési görbe inflexiós pontjában húzott érintő abszcissza metszéke az áttörési idő.



4.1. ábra: Áttörési görbe

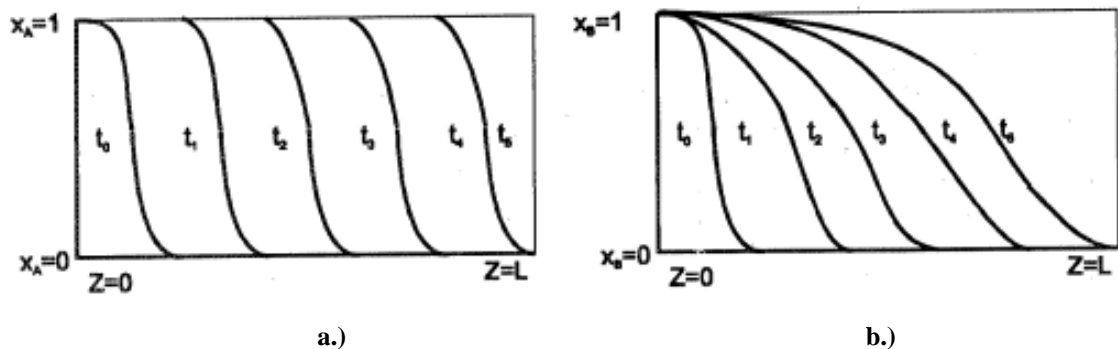
Az áttörési görbe alakját az alábbi tényezők befolyásolják:

- a folyadék lineáris sebessége,
- az ioncserélő gyanta szemcsemérete,
- a folyadék megfelelő komponensének koncentrációja,
- az egyensúlyi viszonyok.

A négy közül döntő jelentősége van az egyensúlyi viszonyoknak.

Ha a B formájú ioncserélő oszlopba az A ion oldatát visszük, akkor ha  $K_B^A > 1$ , ún. állandó alakú ioncserélő zóna alakul ki. Az ioncserélő zóna alakja nem változik az oszlop hossza mentén (4.2. ábra a.)).

Ha a B komponenst akarjuk eltávolítani az oldatból, akkor  $K_A^B < 1$  esetben ún. arányos alakú ioncserélő front alakul ki. Ekkor az áttörési görbe alakja nem állandó az ioncserélő oszlop hossza mentén (4.2. ábra b.)).



4.2. ábra: Az ioncserélő zóna alakja az oszlop hossza mentén  
a.) állandó alakú front, b.) arányos alakú front

A következőkben megadunk néhány egyszerű közelítő összefüggést, amellyel az áttörési görbéket számítani lehet.

#### 4.1.3. Állandó alakú front számítása Thomas-egyenletével

Ez akkor lehetséges, ha  $K_B^A > 1$ , B formájú ioncserélő gyantánk van, és a folyadékból A komponenst akarjuk eltávolítani. A komponens koncentrációja L hosszúságú oszlop végén, az időfüggvényében, az alábbi kifejezés szerint változik.

$$x_A = \frac{1}{1 + e^{(K_B^A - 1)N(z-1)}} \quad 4-4.$$

$$z = \frac{(B \cdot t - \varepsilon \cdot V_k) c_0}{Q \cdot V_k} \quad 4-5.$$

$$N = \frac{\beta_F \omega \cdot Q \cdot L D^2 \pi}{B \cdot c_0 \cdot 4} \quad 4-6.$$

Ahol:

B: a folyadék térfogati sebessége ( $m^3/h$ )

L: az ioncserélő oszlop hossza (m)

N: anyagátadási egységek száma (-)

z: az ún. "kimerülési paraméter" (-)

t: az idő (h)

$V_k$ : az oszlop térfogata ( $m^3$ )

$\beta_F$ : átadási tényező (m/s)

$\omega$ : fajlagos átadási felület ( $m^2/m^3$ )

#### 4.1.4. Arányos alakú front számítása Walter-egyenletével

Ez akkor lehetséges, ha  $K_A^B < 1$ , ha B komponenst akarjuk kivonni az oldatból A formájú ioncserélő gyanta segítségével, akkor a B komponens koncentrációja a folyadékban a következő egyenlet szerint változik:

$$x_A = \frac{K_B^A - (K_B^A/z)^{1/2}}{K_B^A - 1} \quad 4-7.$$

A z kifejezésnek 4-5. egyenleti szerinti alakot a 4-7.-be behelyettesítése után az alábbi összefüggést kapjuk.

$$x_B = \frac{K_B^A}{K_B^A - 1} \left[ 1 - \left( \frac{v_{szt}}{K_B^A/B \cdot t \cdot v_k} \right) \right]^{1/2} \quad 4-8.$$

#### 4.1.5. Állandó alakú ioncserélő front számítása Bohart egyenletével

Akkor alkalmazható, ha ( $K_A^B = 0$ ) és a folyadék A komponense cserélődik a gyanta B komponensére,  $x_A$  az alábbi módon fejezhető ki.

$$x_A = \frac{1}{1 + e^{-N(z-1)}} \quad 4-9.$$

A 4-4. – 4-9. egyenletek lehetőséget adnak tehát a cserélődő ion koncentrációjának számítására. Ehhez ismerni kell az átadási tényező ( $\beta_F$ ) értékét. A 4-4. – 4-9. egyenletek az ún. teljes átadási tényezőt tartalmazzák. A folyadékkoncentrációkkal kifejezett teljes komponens-átadási tényező kifejezés segítségével számíthatjuk:

$$\frac{1}{\beta_F} = \frac{1}{\beta_{f,F}} + \frac{\lambda}{\beta_{gy,Gy}} \quad 4-10.$$

Ahol:

$\beta_{f,F}$ : a folyadékkoncentrációkkal kifejezett folyadékoldali (külső) komponensátadási tényező (m/s)

$\beta_{gy, Gy}$ : a gyantakoncentrációkkal kifejezett gyantaoldali (belső) komponens-átadási tényező (m/s)

$\lambda = \frac{c_0}{Q}$ : a megoszlási hányados (-)

Állóágys ioncserélő oszlopokra külső diffúziós kinetika esetén a folyadékfilmben fellépő részleges átadási tényező az alábbi empirikus kifejezéssel adható meg Carberry szerint (4-11.).

$$\beta_{f,F} = 1 \cdot 15 \frac{v}{\varepsilon} \left( \frac{Re}{\varepsilon} \right)^{-0,5} Sc^{-0,66} \quad 4-11.$$

$$Re = \frac{d_{sz} v}{\nu} \quad 4-12.$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_E} \quad 4-13.$$

$$v = \frac{4B}{\pi D^2} \quad 4-14.$$

Ahol:

$d_{sz}$ : a szemcseátmérő (m)

$\nu$ : a kinematikus viszkozitás ( $m^2/s$ )

$D_E$ : az effektív külső diffúziós állandó a folyadékfázisban ( $m^2/s$ )

$B$ : a folyadék betáplálás ( $m^3/h$ )

$D$ : az ioncserélő oszlop átmérője (m)

$\varepsilon$ : a szabadterfogat tényező (-)

A fajlagos felület a következőképpen számítható:

$$\omega = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_{sz}} \quad 4-15.$$

Belső diffúziós gátlás esetén Glueckauf-egyenletet használjuk.

$$\beta_{gy,Gy} = \frac{10 \cdot \overline{D_E}}{d_{sz}} \quad 4-16.$$

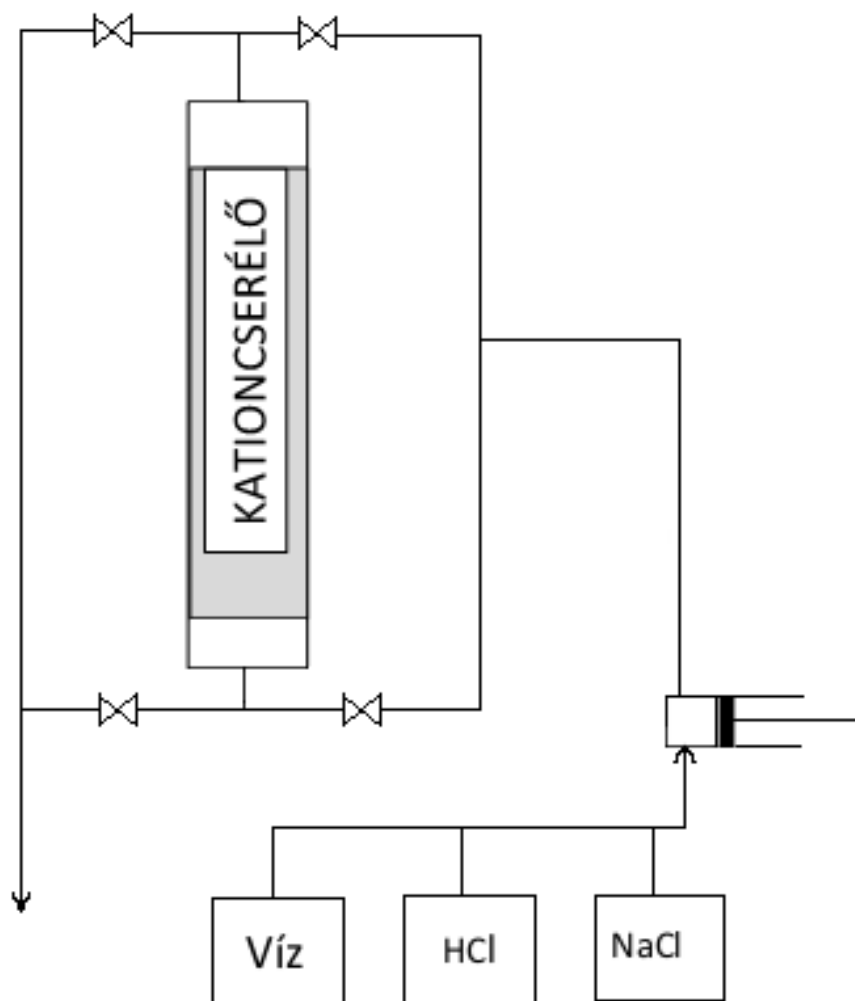
Ahol:

$\overline{D_E}$ : az effektív belső diffúziós állandó ( $m^2/s$ )

## 4.2. Kísérlet leírása

### 4.2.1. A kísérleti berendezés

A **4.3. ábrán** a kísérleti berendezés kapcsolási rajza látható. A tartályokban elhelyezett reagenseket perisztaltikus szivattyú segítségével adagoljuk az ioncserélő oszlopba. Az összekötő vezetéseken elhelyezett szorítókkal a folyadék áramlását irányíthatjuk. Így többféle üzemállapot állítható elő.



4.3. ábra: A kísérleti berendezés vázlata

#### 4.2.2. Telítés végrehajtása

A kationcserélő gyanta  $H^+$  formában van. A gyakorlat során  $H^+$  és  $Na^+$  ionok cseréjét valósítjuk meg. Először desztillált vízzel mossuk az oszlopot és köbözéssel meghatározzuk a folyadék térfogatáramát. Eközben  $AgNO_3$  oldattal titrimetriásan meghatározzuk a NaCl oldat  $c_0$  kezdeti koncentrációját (feljegyzendő az  $AgNO_3$  oldat koncentrációja és faktora).

A gyanta semlegesre mosását követően NaCl oldatot vezetünk az oszlopra, elindítjuk a stopperórát és két percenként mintát veszünk az oszlopról elfolyó folyadékból. A minták HCl koncentrációját NaOH- dal való titrálással határozzuk meg (feljegyzendő az NaOH oldat koncentrációja és faktora). A mérést addig végezzük, amíg az ioncserélőbe belépő és az onnan kilépő oldat összetétele meg nem egyezik. A munkafolyamat következő lépése az ioncserélő oszlop semlegesre mosása desztillált vízzel majd a regenerálási periódus következik. A kapott eredményekből visszaszámolható a minták NaCl koncentrációja. Felvesszük a kísérleti úton meghatározott áttörési görbét (idő függvényében a kilépő áramban a cserélendő ion koncentrációja). Az áttörési görbe inflexiós pontjába húzott érintő abszcissza metszéke adja az áttörési időt ( $t_A$ ). A mért és számított adatok alapján meghatározható az oszlop teljes és gyakorlati kapacitása, kihasználtsági foka. A mérési paramétereket felhasználva, a megfelelő matematikai modell segítségével meghatározható az elméleti áttörési görbe.

#### 4.2.3. Regenerálás végrehajtása

A telítést követően a kationcserélő gyanta  $Na^+$  formában van. A gyakorlat során a gyanta regenerálását végezzük,  $Na^+$  és  $H^+$  ionok cseréjét valósítjuk meg. Először desztillált vízzel mossuk az oszlopot és köbözéssel meghatározzuk a folyadék térfogatáramát. Eközben titrimetriásan meghatározzuk a regeneráló HCl oldat  $c_0$  kezdeti koncentrációját, mérőoldatként NaOH oldatot alkalmazunk (feljegyzendő az NaOH oldat koncentrációja és faktora).



A gyanta semlegesre mosását követően HCl oldatot vezetünk az oszlopra, elindítjuk a stopperórát és két percenként mintát veszünk az oszlopról elfolyó folyadékból. A minták HCl koncentrációját NaOH- dal való titrálással határozzuk meg. A mérést addig végezzük, amíg az ioncserélőbe belépő és az onnan kilépő oldat összetétele meg nem egyezik. A munkafolyamat következő lépése az ioncserélő oszlop semlegesre mosása desztillált vízzel majd a gyanta készen áll a telítési periódusra. Felvesszük a kísérleti úton meghatározott áttörési görbét (idő függvényében a kilépő áramban a cserélendő ion koncentrációja). Az áttörési görbe inflexiós pontjába húzott érintő abszcissa metszéke adja az áttörési időt ( $t_A$ ). A mért és számított adatok alapján meghatározható az oszlop teljes és gyakorlati kapacitása, kihasználtsági foka. A mérési paramétereket felhasználva, a megfelelő matematikai modell segítségével meghatározható az elméleti áttörési görbe.

#### 4.2.4. Teljes kapacitás meghatározása

Az ioncserélő oszlop teljes kapacitásának ( $M_T$ ) azt az ionmennyiséget értjük, amelyet az ioncserélő berendezés elméletileg ki tudna cserélni. A kísérleti úton nyert áttörési görbe segítségével az ioncserélő oszlop teljes kapacitása a 4-17. egyenlet segítségével határozható meg. Ellenőrizhető az eredmény az  $M_T = V_k Q$  összefüggés segítségével.

$$M_T = \sum_{j=1}^n \left( c_0 - \frac{c_j + c_{j+1}}{2} \right) B \Delta t_j - V_k \varepsilon c_0 \quad 4-17.$$

#### 4.2.5. Gyakorlati kapacitás meghatározása

A gyakorlatban, amikor az eltávolítandó ion megjelenik az eltávozó folyadékban ( $t_A$ ), az ioncserélő oszlopot tovább működtetni nem lehet, és regenerálni kell a következő munkaperiódus előtt. Az áttörési időig összesen kicserélt ionmennyiséget nevezzük az ioncserélő berendezés gyakorlati kapacitásának ( $M_{gy}$ ).

$$M_{Gy} = B t_A c_0 - V_k \varepsilon c_0 \quad 4-18.$$

#### 4.2.6. Kihasználtsági fok meghatározása

Az ioncserélő oszlop kihasználtsági foka ( $\eta$ ) a gyakorlati és a teljes kapacitás hányadosa százalékban kifejezve.

$$\eta = \frac{M_{Gy}}{M_T} 100 (\%) \quad 4-19.$$

#### 4.2.7. Elméleti áttörési görbe meghatározása

A mérés paramétereit felhasználva, a megfelelő matematikai modell segítségével ki lehet számítani az elméleti áttörési görbét. A modell  $x_i$  ionttörtjeit meg kell szorozni a  $c_0$  összkoncentrációval, hogy a görbe összehasonlítható legyen a kísérleti áttörési görbével. A számításokhoz szükséges paramétereket a **4.1. táblázat** tartalmazza.

**4.1. táblázat:** A számításnál felhasznált mennyiségek

Paraméter	Érték
Effektív külső diffúziós állandók	$D_E(\text{Na} - \text{H}) = 8 \cdot 10^{-6} (\text{cm}^2/\text{s})$
Effektív belső diffúziós állandók	$\bar{D}_E(\text{Na} - \text{H}) = 2,0 \cdot 10^{-6} (\text{cm}^2/\text{s})$
Látszólagos egyensúlyi állandók	$K_H^{\text{Na}} = 1,5$
Ürestérfogati tényező	$\varepsilon = 0,35$

#### 4.3. Feladat

1. Az áttörési görbe kísérleti meghatározása.
2. Az ioncserélő oszlop teljes kapacitásának meghatározása az áttörési görbe segítségével.
3. A gyakorlati kapacitás meghatározása.
4. Az ioncserélő oszlop kihasználtsági fokának számítása.
5. Elméleti áttörési görbe meghatározása matematikai modell segítségével. A kísérleti és elméleti áttörési görbe azonos koordináta-rendszerben történő ábrázolása az eredmények összehasonlításához.

## 5. Ultraszúrás vizsgálata

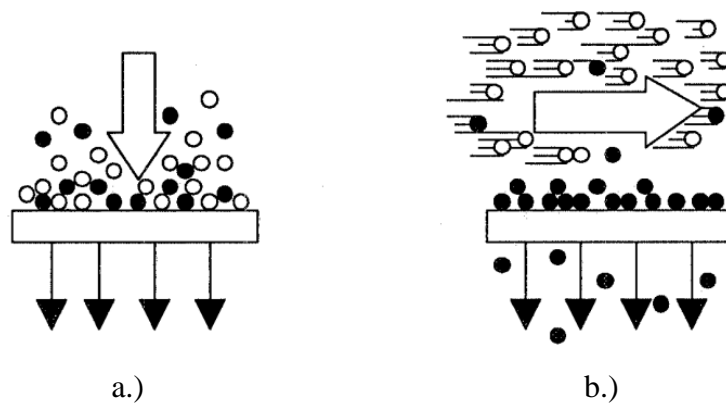
### 5.1. Elméleti háttér

A membrán szó latin eredetű („*membrana*”), eredeti jelentése hártya, héj. A műszaki életben membránnak valamilyen külső erővel kifeszített rugalmas válaszfalat nevezünk. Az alkalmazott membránok fontos feladata a védelem. Két térrészt választanak el, és rugalmasságuknál fogva elmozdulások, illetve erők átvitelére képesek úgy, hogy közben az elválasztott terek anyagai egymástól szigetelve vannak. Ezeket a tulajdonságokat használják ki a membránszivattyúkban. Membránokat használnak pneumatikus szabályozó elemekben is. A membrán feladata itt, hogy a membrán által izolált tér nyomását erővé vagy elmozdulássá alakítsa. Ilyen értelemben a membrán az érzékelő vagy a beavatkozó szerv eleme lehet, de önállóan is a membránra ható nyomás elmozdulássá alakításával lehetőséget ad a nyomás mérésére (barométer).

A vegyiparban a membrán technológiai fogalom. Olyan technológiai válaszfalat jelöl, amely szelektív átteresztő képességénél fogva a feldolgozandó anyagok alkotórészeinek szétválasztását többnyire kémiai átalakulás nélkül teszi lehetővé. Lényegében a membrán olyan közeg, amelyen a feldolgozandó fázis komponensei, vagy részecskéi nem, illetve különböző sebességgel jutnak át. Itt szándékosan különböztettük meg a komponenszt a részecskétől. A komponens molekuláris méretű képződményt (például egy iont és a hidrat-burkát), a részecske pedig adott méretű molekulahalmazt (például kolloid méretű kristályt) jelöl. A membrán szeparáció ilyen értelemben szűrőként is felfogható, ahol a fázis bizonyos komponensei (fáziselemei) számára a membrán, mint szűrőközeg átjárható más részekre pedig nem.

A membránszeparációs folyamatokat igen élesen el kell különíteni a hozzájuk igen hasonló szűréstől (**5.1. ábra**).

Szűrőskor a szűrőre feladott anyag a nyomáskülönbség hatására a szűrő felületére merőleges irányban mozog, az elválasztandó keverékek legalább egy komponense a szűrőközeg belsejében vagy felületén gyűlik össze, ezért a szűrő fokozatosan eltömődik, és teljesítménye egyre csökken.



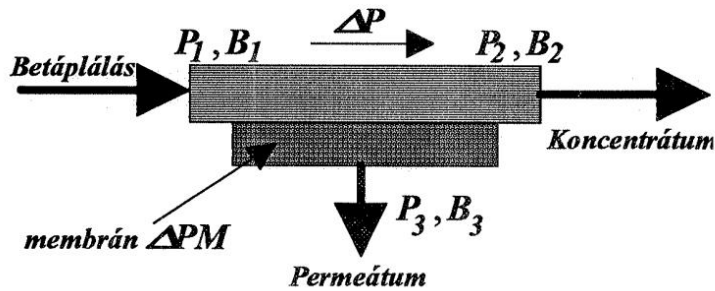
**5.1. ábra:** A szűrés és a membrános elválasztás összehasonlítása, ahol  
a.) klasszikus szűrés, b.) membránszűrés

A membránszűrési eljárásokban a szürendő oldat eláramlik a féligáteresztő membrán mellett, miközben a membrán két oldala között fennálló nyomáskülönbség hatására az oldószer illetve a membrán pórusméretétől függően az oldott óriásmolekulák egy része is átszivárog a membrán alacsonyabb nyomású oldalára. A membrán az eredeti anyagáramot két részre osztja: a permeátum az a fázis, amely áthatol a membránon és a koncentrátum (v. retentátum), vagyis az az oldat, amely megmarad a membrán betáplálási oldalán.

A membránnak azt a tulajdonságát, hogy a különböző anyagokat különböző mértékben engedik át, permszelektivitásnak nevezzük. A membrán szelektivitása folytán mindkét anyagáram összetételét megváltoztatja. Az elválasztásra felhasználhatjuk a nyomásgradiensén kívül a kémiai potenciál, a hőmérséklet és az elektromos potenciálkülönbség gradiensét is.

A membrán két oldala közötti nyomáskülönbség hatására végbemenő finomkémiai szűrési vagy membrán-szeparációs technikákat a következőképpen csoportosíthatjuk: mikroszűrés, ultraszűrés, nanoszűrés és fordított ozmózis.

Jelöljük a szűrőegységre feladott anyag mennyiségét  $B_1$ -gyel, nyomását  $p_1$ -gyel, a koncentrátum mennyiségét  $B_2$ -vel, nyomását  $p_2$ -vel, a permeátum mennyiségét  $B_3$ -mal, nyomását pedig  $p_3$ -mal, ahogy ezt az **5.2. ábrán** láthatjuk.



5.2. ábra: Membrán szűrőegység nyomás és áramlási viszonyai

Egy finomkémiai szűrőegység által produkált permeátum és koncentrátum mennyiségét, vagyis a szűrő teljesítményét és elválasztó képességét két egymással konkuráló folyamat szabja meg, úgymint a membrán áteresztő képessége, vagyis az idő és felületegységen átszivárgó permeátum mennyisége a membrán-pórus és molekula méreten túl elsősorban a membrán két oldala közötti  $\Delta P_M$  átlagos nyomáskülönbségtől függ.

$$\Delta P_M = \frac{p_1 + p_2}{2} - p_3 \quad 5-1.$$

Ahol:

- $p_1$ : a belépő áram nyomása (bar)
- $p_2$ : a koncentrátum áram nyomása (bar)
- $p_3$ : a permeátum áram nyomása (bar)

A berendezés átbecsajjtó képességét viszont az anyalúg belépési pontján és a koncentrátum kilépési pontján mért nyomások  $\Delta P$  különbsége szabja meg. Nagy  $\Delta P$  nagy  $B_2$  áramot, és ezzel jó tisztító hatást eredményez, de a kisebb  $\Delta P_M$  miatt kisebb lesz a  $B_3$  permeátum mennyisége. Ha  $\Delta P_M$  nagy, kezdetben nagy lesz a membránon átszivárgó  $B_3$  permeátum fluxusa is. A kis  $\Delta P$  azonban alacsony  $B_2$  áramot eredményez, amely nem tisztítja megfelelő mértékben a membrán felületét, ezért a permeátum fluxus gyorsan egy csökkent értékre áll be.

A szűrőegység optimális nyomás- és áramlási viszonyai természetesen a feldolgozandó oldatok koncentrációjától is függenek. Minél kisebb a feldolgozandó oldat koncentrációja, annál nagyobb permeátum fluxus érhető el egy adott  $\Delta P$  érték mellett.

Kis makromolekula koncentráció mellett a membrán felszínén kiépülő gél réteg vékony, és nem gyakorol jelentős hatást a szűrési folyamatra. Magasabb makromolekula koncentrációk esetén vastagabb gél réteg képződik a membrán felületén, következésképpen nagyobb lesz a szűrési ellenállás. Itt ez a hatás jelenti a koncentrációs polarizációt. Növekvő makromolekula koncentrációk esetén magas  $\Delta P$  szükséges a nagy koncentrációs-áramlási sebesség biztosításához, amely elengedhetetlen a megfelelő öntisztulás szempontjából. Minél nagyobb a makromolekulák koncentrációja a feladott oldatban, annál érzékenyebb a rendszer a  $\Delta P$  csökkenésére, így aztán hiába nő  $\Delta P$ , a permeátum fluxus és a szűrőegység kapacitása csökken. Koncentrált leveknél a maximális permeátum fluxus a maximális  $\Delta P$ -hez tartozik.

A nyomásviszonyok helyes kiválasztásával állandósult állapotban maximális permeátum fluxust érhetünk el, és ezt a maximumot tartós üzemmenetben is biztosítani tudjuk.

A permeációs faktor egységnyi membrán felületen ( $A$ ) egységnyi hajtóerő (membrán két oldala közötti átlagos nyomáskülönbség ( $\Delta P$ )) hatására létrejövő permeátum áram ( $B_3$ ).

$$P_f = \frac{B_3}{A \Delta P} \quad 5-2.$$

Általában egy komponens kiszűrésénél a membrán használhatóságát a visszatartással ( $R$ ) fejezik ki. A visszatartás komponens specifikus, mértékét a kiindulási és a permeátumkoncentráció ismeretében az alábbi képlettel számoljuk:

$$R = \frac{c_F - c_P}{c_F} \quad 5-3.$$

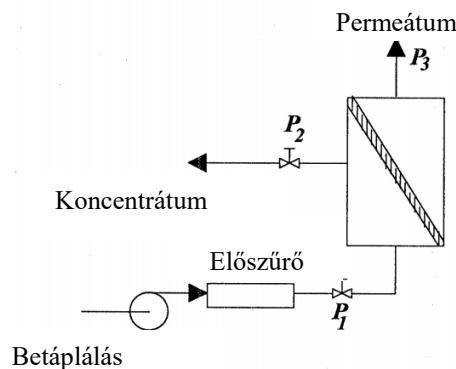
Ahol:

$c_P$ : a permeátum koncentrációja ( $\text{mol/dm}^3$ ,  $\text{g/dm}^3$ )

$c_F$ : a betáplálás koncentrációja ( $\text{mol/dm}^3$ ,  $\text{g/dm}^3$ )

A továbbiakban csak az ultraszűrést ismertetjük. Az ultraszűrés célja lehet oldatok koncentrációja, tisztítása vagy az oldat komponenseinek elválasztása. Az ultraszűrés nem túl energiaigényes folyamat, különösen alkalmas hőérzékeny heterogén oldatok feldolgozására. Segítségével lehetőségünk nyílik arra is, hogy makromolekulákat tartalmazó oldatokból az egyébként nemkívánatos kis molekulású szennyezéseket eltávolítsuk. Ezt egymás után alkalmazott koncentrációval, majd tiszta oldószerrel való hígítással érhetjük el.

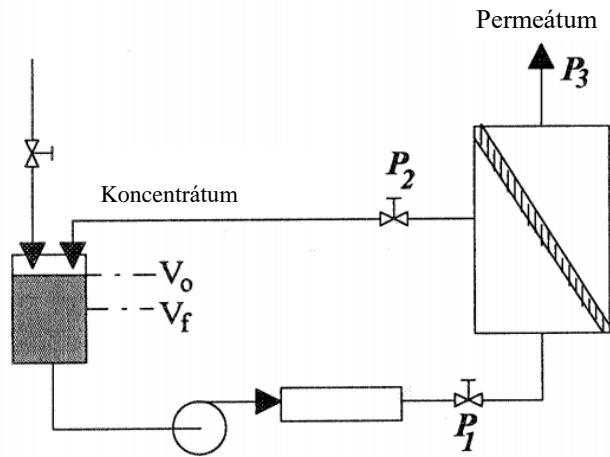
A szűrőegységet különféle módon kapcsolhatjuk be a szűrési folyamatba. Az egyszerű soros kapcsolásnál a feldolgozandó oldatot mindössze egyszer adják fel a szűrőegységre (5.3. ábra).



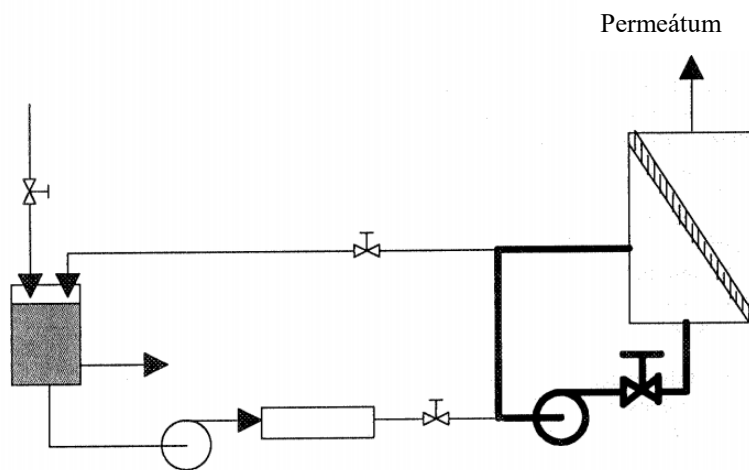
5.3. ábra: Egyszerű soros kapcsolás

Viszonylag magas koncentrációjú levek szűrésénél vagy további koncentrációjánál félfolyamatos kapcsolást valósítanak meg oly módon, hogy a feldolgozandó oldatot tartalmazó tartályba a koncentrátumot szabad kifolyással visszavezetik (5.4. ábra). Teljesen folyamatos működést recirkulációval valósíthatunk meg (5.5. ábra). A szűrőegységen át folytonosan cirkuláltatják a feldolgozandó oldatot és a kipréselődő permeátum áramot folytonosan pótolják. A folyamatos eljárás előnyét ellensúlyozza a nagy koncentráció, ami lassítja a szűrési folyamatot, de a kapcsolás előnyös, ha a betáplálási üst nehezen hozzáférhető vagy egyáltalán nincs is.

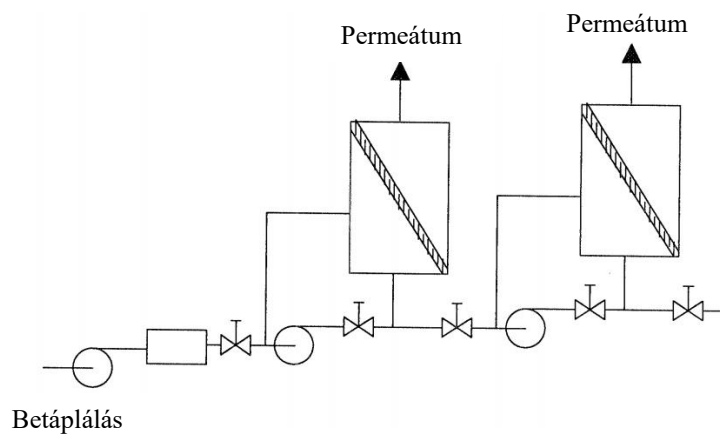
Több szűrőkört sorba kötve szűrőkaskádát is kialakíthatunk (5.6. ábra). Az eljárást felhasználhatjuk például arra, hogy egy fermentorból eltávolítsuk a termékeket, vagy az anyagcsere útján az oldatba került szennyező anyagokat.



5.4. ábra: Félfolyamatos ultraszűrés



5.5. ábra: Folyamatos ultraszűrés (egyszerű kör)



5.6. ábra: Folyamatos ultraszűrés (kaszád)



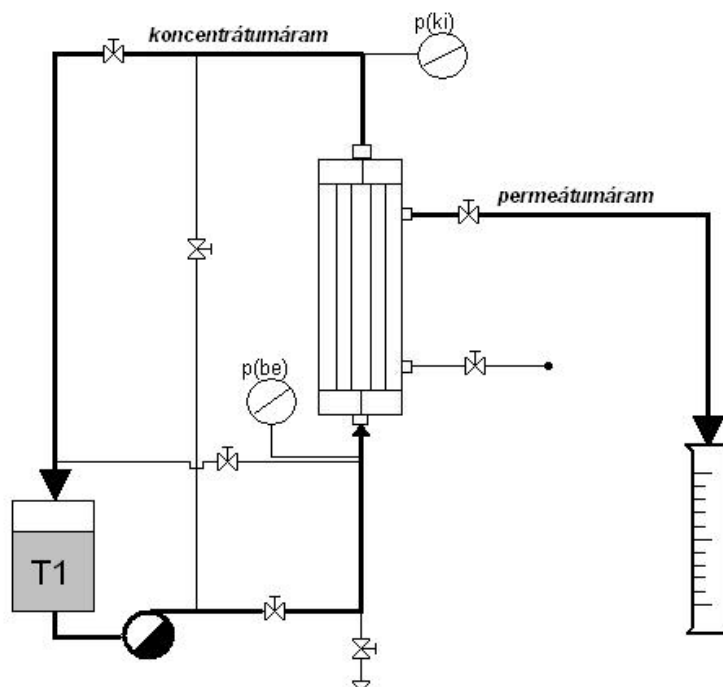
## 5.2. Mérés leírása

### 5.2.1. A laboratóriumi berendezés

A laboratóriumi mérés során műanyag elemekből álló ultraszűrő membrán készüléket használunk fel. A berendezés vázlatát az **5.7. ábrán** látható (vastag vonallal a berendezés mérés során alkalmazott részei vannak kiemelve). A készülék legfontosabb eleme a HF 1.0-43 PM 10 típusú üreges-szálás, hollow-fiber membránmodul (Romicon, 100 Cummings Park Woburn Massachusetts, USA, 1 ft<sup>2</sup> felület, 43 kapilláris membrán cső kb. 1,1 mm belső átmérővel, vágás 10000-es molekulatömeg értéknél). A folyadékok áramoltatása centrifugál szivattyúkkal történik.

A berendezés szerelvényei és csövezései lehetővé teszik:

- a koncentrátum váltott irányú áramoltatását
- a permeátum váltott helyen történő elvételét
- membrán regenerálást permeátum oldali nyomás alkalmazásával
- membrán regenerálást emelt hőmérsékleten



5.7. ábra: Laboratóriumi berendezés vázlatát

### 5.2.2. Zselatin oldat ultraszűrése

A mérés során feladat egy ismert koncentrációjú zselatin oldat koncentrációja fél folyamatos üzemenetben. A feldolgozandó oldatot tartalmazó tartályból (T1) a zselatin oldatot rátápláljuk a membrán modulra. A koncentrátumot szabad kifolyással visszavezetjük a T1 tartályba, miközben a permeátumot folyamatosan elveszük. MÉRJÜK a permeátum és a koncentrátum térfogatáramát és hőmérsékletét, valamint a szűrőberendezés bemenő és kimenő nyomásértékeit. A permeátumból és a koncentrátumból 10 percenként mintát veszünk és azok koncentrációját fotometriásan határozzuk meg. Ehhez 2 g/l töménységű zselatin oldatból hígítással kalibráló oldatsorozatot készítünk ( $\lambda=240$  nm).

### 5.2.3. Áramlási viszonyok számítása

Reynolds szám meghatározása az alábbi egyenlettel történik. Az áramlási sebesség a csőátmérő és térfogatáram alapján számítható.

$$Re = \frac{v d \rho}{\eta} \quad 5-4.$$

Ahol:

v: az áramlási sebesség (m/s)

d: a kapilláriscső belső átmérője (m)

$\rho$ : a közeg sűrűsége ( $\text{kg/m}^3$ )

$\eta$ : a folyadék viszkozitása (Pas)

### 5.2.4. Visszatartás meghatározása

Általában egy komponens kiszűrésénél a membrán használhatóságát a visszatartással (R) fejezik ki. A visszatartás mértékét a kiindulási és a permeátum koncentráció ismeretében az alábbi képlettel számoljuk:

$$R = \frac{c_F - c_P}{c_F} \quad 5-5.$$

Ahol:

$c_P$ : a permeátum koncentrációja ( $\text{mol/dm}^3$ )

$c_F$ : a betáplálás koncentrációja ( $\text{mol/dm}^3$ )

### 5.3. Feladat

1. Fotométer kalibrálása a zselatin koncentráció meghatározáshoz.

2. Ábrázolja az idő függvényében:

- a permeátum és a koncentrátum zselatin koncentrációját és a visszatartásra vonatkozó értékét,
- a koncentrátum térfogatáramát és a csőoldalra jellemző Re-számot,
- permeátum térfogatáramát, a fluxust és a permeációs faktort,
- a belépő és kilépő áram nyomásait, az átlagos hajtóerő ( $\Delta P_M$ ) értékeit!

## 6. Tartózkodási idő vizsgálata

### 6.1. Elméleti háttér

Folyamatos üzemeltetésű berendezésben a betáplált anyag egyes fluidum lemeinek tartózkodási ideje igen különböző lehet. A készülékbe belépő vagy a készülékben tartózkodó fluidum elemek a tartózkodási idő szempontjából statisztikus sokaságot képeznek, így a fluidum elemek koreloszlását valószínűségi függvények segítségével írhatjuk le. Ezek a függvények kísérleti technikák segítségével is meghatározhatók.

#### 6.1.1. Idealizált áramlási kép

Tekintsünk egy csövet, ahol a cső teljes A keresztmetszetében azonos a sebesség. A cső egyenes, így minden folyadékelem ugyanakkora sebességgel ugyanakkora utat tesz meg. Az ily módon idealizált áramlási képet dugószerű (plug flow) áramlásnak nevezik. Ekkor minden fluidum elem egyedi  $\tau$  tartózkodási ideje azonos. A fluidum elemek ugyanolyan sorrendben hagyják el a berendezést, mint ahogy azok a készülékbe beléptek.

$$\tau = \frac{L}{v} = \frac{L A}{v A} = \frac{V}{B} = \bar{t} \quad 6-1.$$

Ahol:

$\tau$ : fluidum elem egyedi tartózkodási ideje (s)

L: a cső hossza (m)

A: a cső keresztmetszet (m<sup>2</sup>)

v: áramlási sebesség (m/s)

B: térfogatáram (m<sup>3</sup>/s)

V: készülék térfogata (m<sup>3</sup>)

$\bar{t}$ : átlagos tartózkodási idő (s)

Tekintsünk egy olyan berendezést, ahol a belépő friss anyagrészek pillanatszerűen elkeverednek a készülék tartalmával és a kilépő áramba számosságuknak megfelelő arányban válogatódnak be. Ez azt jelenti, hogy a berendezésben lévő fluidum elemek egyforma valószínűséggel hagyhatják el a berendezést.

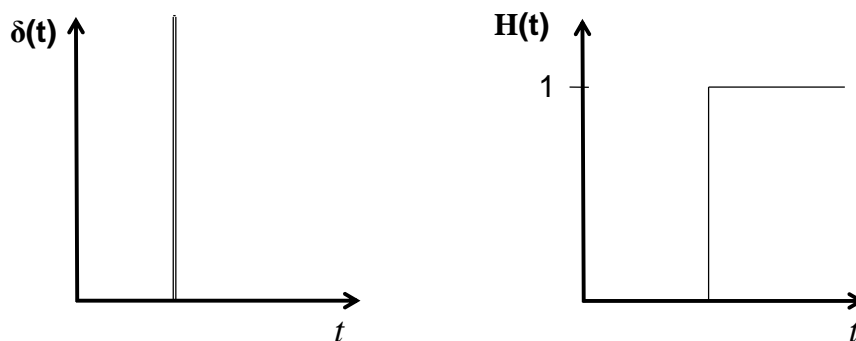
A kilépő folyadék áramban a különböző korú folyadékelemek pontosan olyan arányban fordulnak elő, mint ahogy azok a készülékben is jelen vannak. Az ilyen berendezést tökéletesen kevert üstnek nevezzük.

### 6.1.2. Koreloszlás függvények

A berendezésekben az áramlás szinte sohasem felel meg az idealizált áramlási képnek. A tartózkodási idő függvények kialakulását általánosságban a keveredésnek tulajdonítjuk. Keveredésen itt nem bizonyos mechanikus folyamatot értünk, hanem mindazon hatások összességét, melyek eredményeként a tartózkodási idő függvény kialakul.

- **A készülékbe belépő áram térfogatelemeinek tartózkodási időeloszlása**

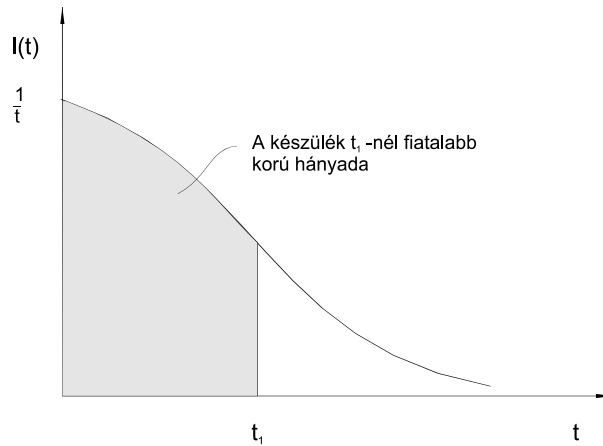
A  $\delta(t)$  Dirac impulzus a  $t$  időpillanatban bekövetkező nulla időpillanatig tartó végtelen intenzitású, impulzusszerű, véges függvénygörbe alatti területtel jellemzett jel (6.1. ábra). A  $H(t)$  egységugrás függvény a  $t$  időpontig zérus, attól kezdve pedig egységnyi értékű függvény.



6.1. ábra: A Dirac impulzus és az egységugrás függvény

- **A készülékben tartózkodó anyag térfogatelemeinek koreloszlása**

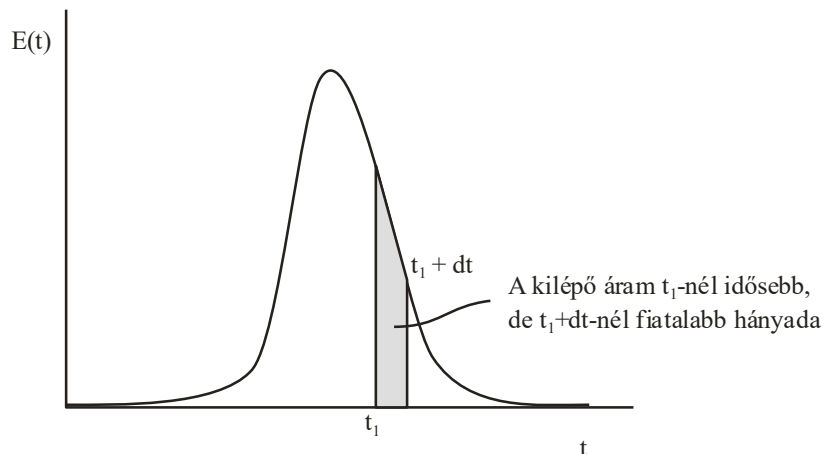
Az  $I(t)$  (Internal) belső koreloszlás függvény a készülékben tartózkodó részecskék korát méri oly módon, hogy  $I(t)dt$  szorzat azt mutatja, hogy a készülékben lévő anyag milyen hányadának  $\tau$  kora esik a  $(t, t + dt)$  idő intervallumba. Egy tipikus belső koreloszlás függvényt láthatunk a 6.2. ábrán. A belső koreloszlás függvény matematikai értelemben egy valószínűségi eloszlás sűrűség függvénye, és az  $I(t) \cdot dt$  szorzat méri azt, hogy találomra benyúlva a rendszerbe, milyen valószínűséggel ragadunk ki a készülékből olyan térfogat elemet, melynek kora  $t - t + dt$  időintervallumba esik.



6.2. ábra: Belső koreloszlás függvény

- **A készüléket elhagyó anyag térfogatelemeinek koreloszlása**

A kilépő áramban a legkülönbözőbb korú fluidum részecskék vannak. A belső koreloszlás függvényhez hasonlóan mérje  $E(t)$  (External) a kilépő áram térfogatelemek koreloszlását oly módon, hogy az  $E(t) \cdot dt$  szorzat adja a kilépő áram azon hányadát, melynek kora a  $(t, t + dt)$  időintervallumba esik. Egy tipikus kilépő koreloszlás függvény látható a **6.3. ábrán**. Az  $E(t)$  függvény egy valószínűségi sűrűség függvény olyan értelemben, hogy az  $E(t) \cdot dt$  szorzat számszerűsíti azt, hogy a kilépő áramból találmra kiválasztott részecske milyen valószínűséggel idősebb, mint  $t$ , de fiatalabb, mint  $t + dt$ .



6.3. ábra: Tipikus kilépőáram koreloszlás függvény

$E(t)$  egyúttal a belépő áram tartózkodási időeloszlásának sűrűség függvénye is, hiszen ha a belépő áram  $E(t) \cdot dt$  hányada fog a  $(t, t + dt)$  időintervallumban távozni, akkor a  $t$  időben kilépő áram pontosan ugyanilyen hányadának kora fog ugyanebbe az időintervallumba tartozni.

### 6.1.3. Kísérleti technikák koreloszlás függvények meghatározására

A mérési technikák lényege az, hogy a készülék bemenetén megjelöljük a belépő áramot, és figyeljük, hogy a belépő fluidumelemek hogyan jelennek meg a kilépő áramban. A belépő áram jelzése lehet pillanatszerű, ilyenkor a kimeneten megfigyelhető jelből a  $C(t)$  függvényt származtathatjuk le, de a belépő áram jelzése lehet tartós is, amikor a kimenő jel analízise az  $F(t)$  görbéhez vezet.

$$C(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c \, dt} \quad 6-2.$$

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \quad 6-3.$$

A függvények közötti kapcsolat a következőképpen alakul.

$$F(t) = 1 - \bar{t} I(t) = \int_0^t E(t) dt = \int_0^t C(t) dt \quad 6-4.$$

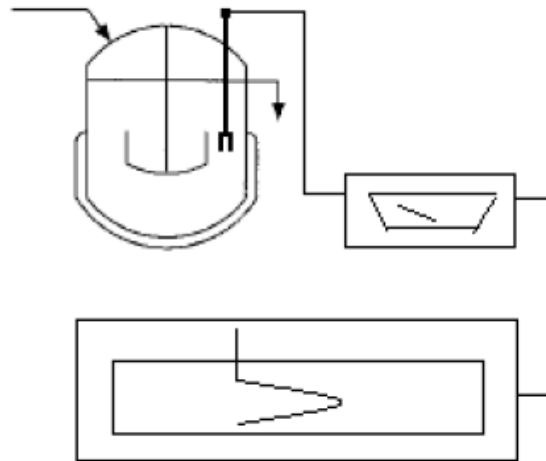
$$\frac{dF(t)}{dt} = -\bar{t} \frac{dI(t)}{dt} = E(t) = C(t) \quad 6-5.$$

## 6.2. Mérés leírása

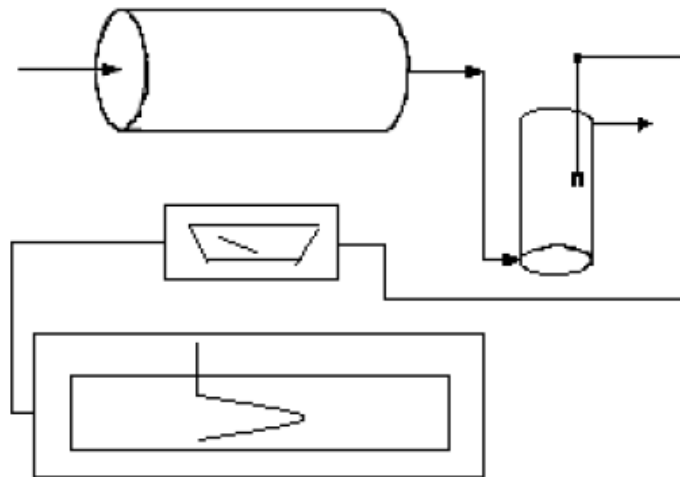
A mérés célja a tartózkodási idő eloszlás vizsgálatára alkalmas technika megismerése. Áramlástan tulajdonság vizsgálata folyamatos kevert üst reaktor és folyamatos cső reaktor esetén impulzus és egység ugrás függvény zavarással.

### 6.2.1. Kísérleti berendezés

A kísérleteket folyamatos kevert üstreaktorban (6.4. ábra) és csőreaktorban (6.5. ábra) hajtjuk végre.



**6.4. ábra:** Laboratóriumi folyamatos kevert üst reaktor



**6.5. ábra:** Laboratóriumi csőreaktor

### 6.2.2. Tartózkodási idő mérése

Az alkalmazott jelzőanyag metilén-kékkel megfestett NaCl oldat, melyet a belépő áramba kell bejuttatni (impulzus vagy egységugrás függvény szerint). A zavarásra adott választ (NaCl koncentráció) a kilépő áramba helyezett vezetőképesség elektróddal mérjük és egy adatgyűjtőn rajzoltatjuk ki.

A mérések során vizsgálni kell a folyadék térfogatáramának (25, 50, 75 l/h) hatását a tartózkodási idő eloszlásra.



### 6.2.3. Adatok feldolgozása

Az adatok feldolgozásának egyik módja, hogy egy általunk választott függvény paramétereit illesztjük a mérési pontokra, az esetek többségében azonban a megfelelő modell hiányában ez nem lehetséges. Ilyenkor használjuk a momentumok módszerét.

- Az első momentum nem más, mint az átlagos tartózkodási idő ( $t_m$ ), amely az alábbi képlettel számítható:

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \approx \frac{\sum_{i=1}^{NDP} t_i c_i}{\sum_{i=1}^{NDP} c_i} \quad 6-6.$$

- A második momentum a variancia vagy szórásnégyzet ( $\sigma^2$ ), mely nagysága a függvény elterülését jellemzi.

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t)dt \approx \frac{\sum_{i=1}^{NDP} t_i^2 c_i}{\sum_{i=1}^{NDP} c_i} - t_m^2 \quad 6-7.$$

A szórásnégyzet dimenziómentes alakja:

$$\sigma^2(\theta) = \frac{\sigma^2}{t_m^2} \quad 6-8.$$

Ahol:

$$\theta \equiv \frac{t}{T} : \text{dimenziómentes idő}$$

A mérés során meghatározott időközönként regisztráljuk a mért mennyiség számszerű értékét. Így a  $c(t)$  valójában nem egy folytonos függvény, hanem egy diszkrét adathalmaz ( $c_i$ ). Minél rövidebb a mintavételezési idő, annál jobban közelítünk a valósághoz. Az átlagos tartózkodási idő és a szórásnégyzet képletében az integrálást szummázás váltja fel.

$$E(t) = \frac{c}{\int_0^{\infty} c dt} \approx \frac{c_i}{\sum_{i=1}^{NDP} c_i \Delta t} \quad 6-9.$$

### 6.3. Feladat

1.  $E(t)$  függvények ábrázolása diagramon.
2. Az átlagos tartózkodási idő, a szórásnégyzet és a szórásnégyzet dimenziómentes alakjának meghatározása cső és üst reaktorban különböző áramlási térfogatáramok mellett.

## 7. Gőzadszorpció vizsgálata

### 7.1. Elméleti háttér

Az adszorpció olyan diffúziós folyamat, melynek során szilárd anyag (adszorbens) felületén gáz- vagy folyadékelegyből egy vagy több komponenst megkötünk. A megkötött komponenst adszorptívumnak vagy adszorbeátumnak nevezzük. Kétféle adszorpciót különböztetünk meg. Reverzibilis (fizikai) az adszorpció, ha minden hőmérséklethez, nyomáshoz, koncentrációhoz adott adszorbeált mennyiség tartozik. Irreverzibilis (kémiai) az adszorpció, ha a szilárd felületen kémiai reakció játszódik le, melynek következtében az adszorpciós egyensúly nem megfordítható. Az adszorpciós egyensúlyokat gázok (gőzök) adszorpciójakor a hőmérséklet, nyomás, koncentráció jelentősen befolyásolja, míg folyadékfázisból történő adszorpció esetén a nyomás hatása gyakorlatilag elhanyagolható, viszont a koncentráció és hőmérséklet hatása jelentős.

#### 7.1.1. Adszorpciós egyensúlyok

Az adszorpciós egyensúly a szilárd fázis (adszorbens) és a fluidum komponensei (adszorptívum) hosszan tartó érintkezése után alakul ki és dinamikus jellegű. Ez azt jelenti, hogy időegység alatt ugyanannyi molekula deszorbeálódik a felületről, mint amennyi adszorbeálódik. Az adszorpció során hő szabadul fel, melyet adszorpciós hőnek nevezünk.

A leggyakrabban alkalmazott adszorpciós egyensúlyi izoterma a Langmuir-izoterma, amely monomolekuláris borítottságot, dinamikus adszorpciós egyensúlyt tételezett fel, továbbá egyensúlyi állapotban egyenlőnek tekintette az adszorpció és a deszorpció sebességét. Tekintsünk egy egykomponensű adszorpciót, az  $i$ -edik komponens megkötődését gázfázisból a szilárd anyag felületén, melyre az alábbi Langmuir-féle adszorpciós egyensúlyi izoterma érvényes.

$$q_i = \frac{a_i c_i}{1 + b_i c_i} \quad 7-1.$$

Ahol:

$q_i$ : az  $i$ -edik komponens koncentrációja az adszorbensfázisban, (mol  $i$  komponens /kg adszorbens)

$c_i$ : az  $i$ -edik komponens koncentrációja a folyadékfázisban, (mol  $i$  komponens /m<sup>3</sup> folyadék)

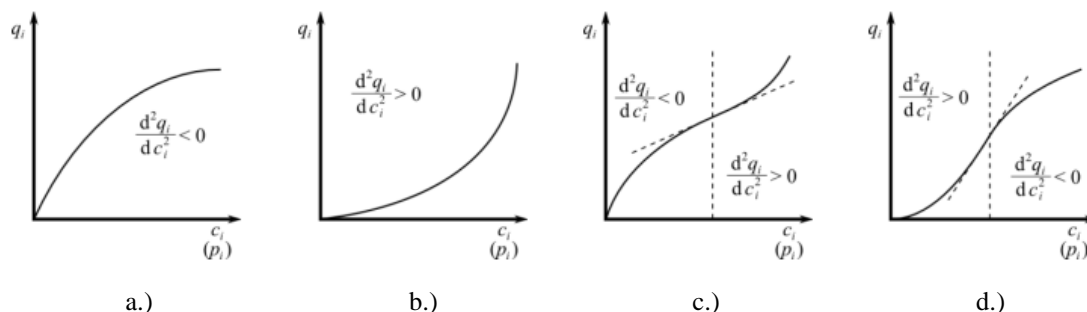
$a_i$ : a Langmuir-egyenlet állandói, (m<sup>3</sup> folyadék/kg adszorbens)

$b_i$ : a Langmuir-egyenlet állandói, (m<sup>3</sup> folyadék/mol  $i$  komponens)

Langmuir adszorpciós egyensúlyi izoterma több komponens esetén az alábbi általános egyenlettel írható le.

$$q_i = \frac{a_i c_i}{1 + \sum b_i c_i} \quad 7-2.$$

Az adszorpciós izoterma típusa lehet kedvező vagy kedvezőtlen vagy ezek együttesen (7.1. ábra). Az elnevezés abból ered, hogy a lépcsős koncentrációfüggvény alakja, az adszorpciós front a nyugvóréteges adszorpciós oszlopban történő elmozdulás során állandó alakú marad-e (kedvező), vagy elnyúlik (kedvezőtlen).



7.1. ábra: adszorpciós izotermák, ahol a.) kedvező, b.) kedvezőtlen, c.) kedvező-kedvezőtlen, d.) kedvezőtlen-kedvező

### 7.1.2. Adszorpciós folyamatok sebessége

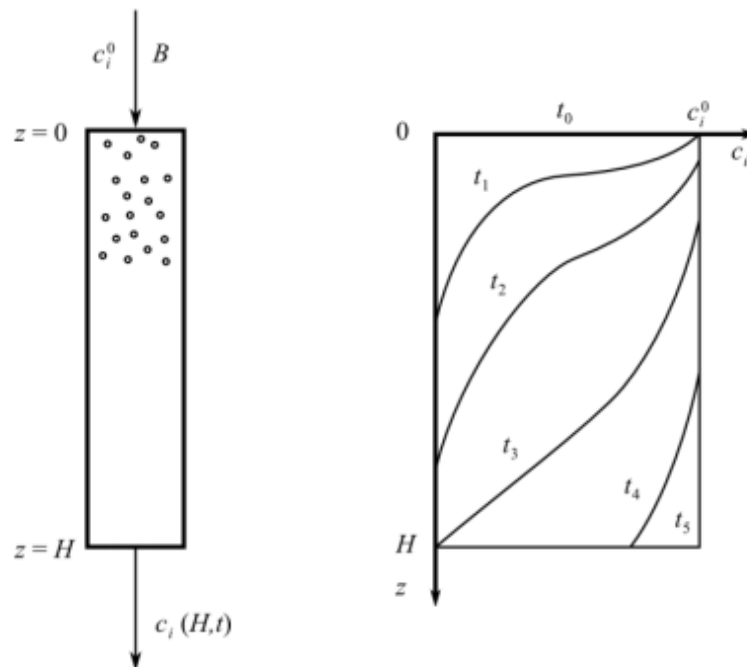
Az adszorpciós folyamatok egy komponens adszorpciója esetén is több egymást követő részfolyamatból állnak:

- külső diffúzió a Nernst-féle határrétegben,
- belső diffúzió a makro-, mezo-, mikropórusokban.
- adszorpciós megkötődés a szilárd fázis felületen van der Waals erővel.

Ezek közül a leglassúbb részfolyamat határozza meg a folyamat sebességét. Ennek megfelelően beszélhetünk külső diffúziós gátlású, illetve belső diffúziós gátlású adszorpcióról. A komponens deszorpciója a fentiekkel ellentétes irányban, illetve sorrendben megy végbe.

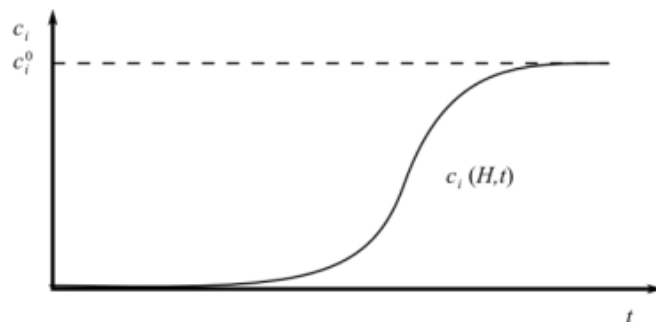
### 7.1.3. Frontális adszorpció

A frontális adszorpció nyugvóréteges, differenciális fázisérintkeztetésű művelet (7.2. ábra). Félfolyamatos üzemvitelű és koncentrációváltoztatást alkalmazunk lépcsős függvény szerint a műveleti egység belépő felületén.



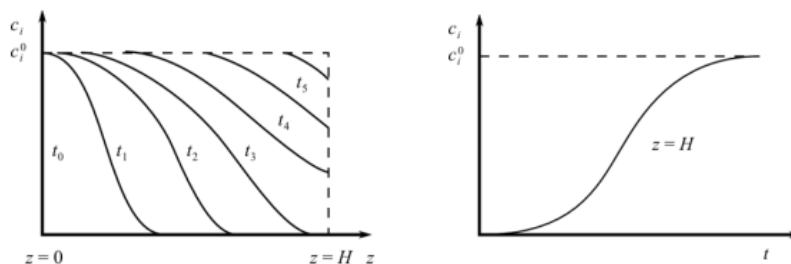
7.2. ábra: Nyugvórétegű adszorpció elvi folyamatábrája és az adszorpciós front időbeli alakulása

Tételezzük fel, hogy az „i” komponenst gázból távolítjuk el adszorpcióval, izoterm körülmények mellett. Az adszorbenst előzetesen tökéletesen regeneráltuk. Az „i” komponens, végighaladva az adszorbens tölteten, megkötődik, majd az adszorbens kapacitásának kimerülése után áttör az adszorpciós oszlopon. Az áttörési görbe a  $z = H$  helyen felvett koncentráció-idő görbe (7.3. ábra).



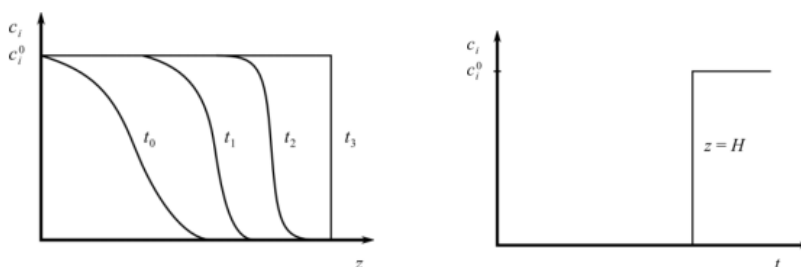
7.3. ábra: Áttörési görbe

Ha „i” komponens adszorpciós egyensúlya kedvezőtlen, akkor a kis  $c_i$  koncentrációjú fluidumelemek az adszorbenstöltetben gyorsabban haladnak, mint a nagyobb  $c_i$  összetételű fluidumelemek. Tehát az adszorpciós front elnyúlik az adszorbenstöltet hossza mentén és az áttörési görbe sem éles (7.4. ábra). Arányos alakú adszorpciós frontok alakulnak ki.



7.4. ábra: Arányos alakú adszorpciós front, elnyúlt áttörési görbe

Kedvező adszorpciós egyensúly esetén a nagyobb  $c_i$  koncentrációjú folyadékelemek haladnak gyorsabban, mint a kis  $c_i$  összetételű folyadékelemek. Ennek következtében egy kezdeti, tetszőlegesen koncentrációeloszlásból lépcsős függvény alakul ki megfelelően hosszú adszorpciós oszlopban. Ezeket a frontokat állandó alakú adszorpciós frontoknak nevezzük. Az áttörési görbe alakja ebben az esetben lépcsős függvény lehet (7.5. ábra).



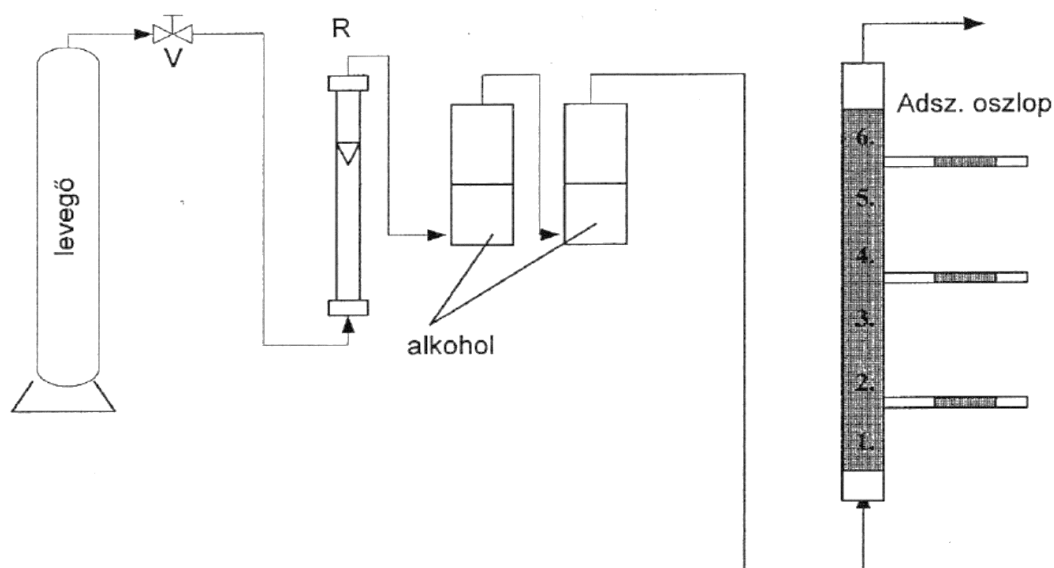
7.5. ábra: Állandó alakú adszorpciós front, éles áttörési görbe

## 7.2. Mérés leírás

A laboratóriumi gyakorlat célja a frontális (lassú ciklusú) adszorpciós művelet megismerése.

### 7.2.1. Kísérleti berendezés

A kísérleti berendezés vázlatát a **7.6. ábrán** látható.



**7.6. ábra:** A készülék kapcsolási vázlatát

A művelet során egy gázelegy egy vagy több komponensét nagyfelületű szilárd anyag (adszorbens) felületén szelektíven megkötjük. A hálózatból vett levegő mennyiségét a V szeleppel szabályozzuk. A levegő térfogatáramát rotaméterrel mérjük. A levegőáramot két alkoholos buborékoltatón vezetjük keresztül. A buborékoltatóból alkoholos levegő távozik, melyet az adszorber oszlopra vezetünk. Az adszorpciós oszlop 6 egymáshoz csatlakoztatható részből áll. Ennek a célja, hogy az adszorpciós front előrehaladását tudjuk követni az egyes elemek tömegnövekedésével. Az adszorpció hőfejlődéssel jár, amely az oszlop külső felületének tapintásával is érezhető. Az oszlopban termikus front alakul ki, így az adszorpció nem izoterm. Ennek a hatásnak a következtében az adszorberre az elméletileg lehetségesnél kisebb dinamikus kapacitás lesz jellemző.

A felmelegedés ellenére a dinamikus kapacitás lényegesen nem tér el az adott hőmérséklethez tartozó és belépő gőzkoncentrációból számolható értéktől, mivel az adszorbens szemcsék a belépő gáz hűtő hatása miatt visszahűlnek a gáz belépési hőmérsékletére. Így az oszlop belépés felőli végén a teljes adszorpciós egyensúlyi kapacitást mutatja. A koncentrációs front és a termikus front körülbelül ugyan ott halad.

### **7.2.2. Alkohol gőz adszorpciója**

Az oszloprészeket ismert mennyiségű aktív szénnel töltjük meg. Ehhez az elemek tömegét mérjük üresen ( $m_1$ ) és a megtöltést követően ( $m_2$ ). Lemérjük az egyes töltetrészek magasságát ( $h$ ), majd összeillesztve állványra szereljük. A vizsgálat során rögzíteni kell a mérési időtartamot. A mérések során tapintással figyelni kell a front haladási sebességét. A műveletet köztes állapotban állítjuk le, amikor az oszlopból még nem lépett ki alkohol.

A megkötött EtOH koncentrációját tömegmérés útján kell meghatározni minden egyes egységben, ehhez a műveleti idő után az oszloprészek tömegét újra lemérjük ( $m_3$ ). Vizsgálni kell a gáz térfogatáramának (150 l/h, 300 l/h) hatását az adszorpcióra.

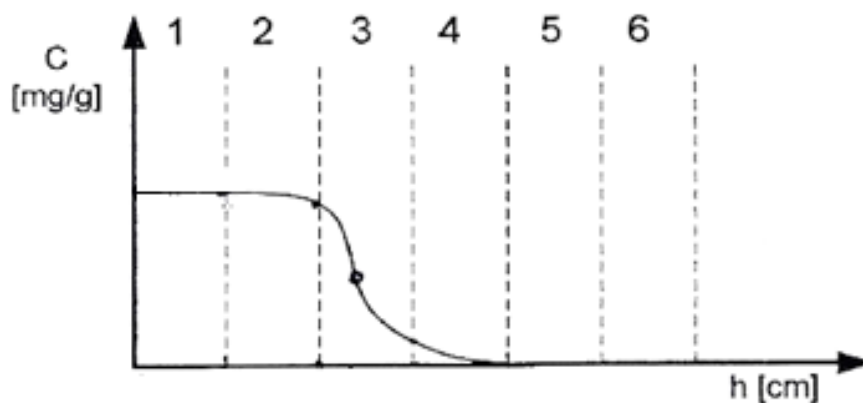
### **7.2.3. A betáplált levegő alkohol koncentrációjának meghatározása**

Ha ismerjük a művelet idejét, a betáplált levegő mennyiségét, a betöltött szén mennyiségét és az összes megkötött alkohol mennyiségét, akkor az alkohol koncentrációja a betáplálási levegőben számítható.

### **7.2.4. Az oszlop hossza mentén kialakuló adszorpciós front meghatározása**

Az egyes elemekben a megkötött alkohol mennyiségét az aktív szén mennyiségére vonatkoztatva megkapjuk a szilárfázisbeli koncentrációkat ( $C$ ; mg/g), melyeket az oszlophossz függvényében ábrázolunk (7.7. ábra).





7.7. ábra: Az oszlop hossza mentén kialakuló adszorpciós front

### 7.2.5. Az adszorpciós front haladási sebességének meghatározása

Meghatározzuk az adszorpciós front inflexiós pontját ( $h_{inf}$ ). Feltételezzük, hogy a  $t=0$  időpillanatban az adszorpciós front inflexiós pontja az oszlop alján, a belépési pontnál volt. Ezzel a feltételezéssel és a műveleti idővel az adszorpciós front haladási sebessége meghatározható.

$$v_{front} = \frac{h_{inf}}{t_0} \quad 7-3.$$

Ahol:

$v_{front}$ : a front haladási sebessége (mm/s)

$h_{inf}$ : inflexiós pont (mm)

$t_0$ : a mérés teljes ideje (s)

### 7.2.6. Kapacitások meghatározása

Egyensúlyi adszorpciós kapacitás az első oszlopban számolt szilárdfázisbeli koncentráció. A dinamikus egyensúlyi kapacitás meghatározásához a front végpontjáig vegyük a töltetmeget és erre vonatkoztassuk az összes megkötött alkohol mennyiségét.

### 7.3. Feladat

1. Nyers és számolt adatok bemutatása táblázatosan.
2. Szilárdfázisbeli koncentrációk meghatározása elemenként és az oszlophossz függvényében ábrázolva a különböző levegő térfogatáramok mellett.
3. Az adszorpciós front haladási sebességének meghatározása a különböző levegő térfogatáramok mellett.
4. Egyensúlyi adszorpciós kapacitás és a dinamikus adszorpciós kapacitás meghatározása a különböző levegő térfogatáramok mellett.
5. Az egyensúlyi és dinamikus adszorpciós kapacitás különbségének meghatározása, hatásfok számítása a különböző levegő térfogatáramok mellett.

## 8. Filmbepárló vizsgálata

### 8.1. Elméleti háttér

A filmbepárlás hőérzékeny anyagok kíméletes bepárlására szolgáló művelet. A vegyiparban kis és nagy molekulású anyagok előállításánál egyaránt használják. Sok esetben a termékek hőérzékenysége miatt csakis ilyen szeparációs módszert lehet alkalmazni. A desztillálható anyag csak nagyon rövid ideig van kapcsolatban a fűtőközeggel, mivel a film nagyon gyorsan bepárlódik. Az anyag tartózkodási ideje a fűtött felületen mindössze néhány másodperc, azaz lényegesen kisebb, mint egy cirkulációs bepárlóban.

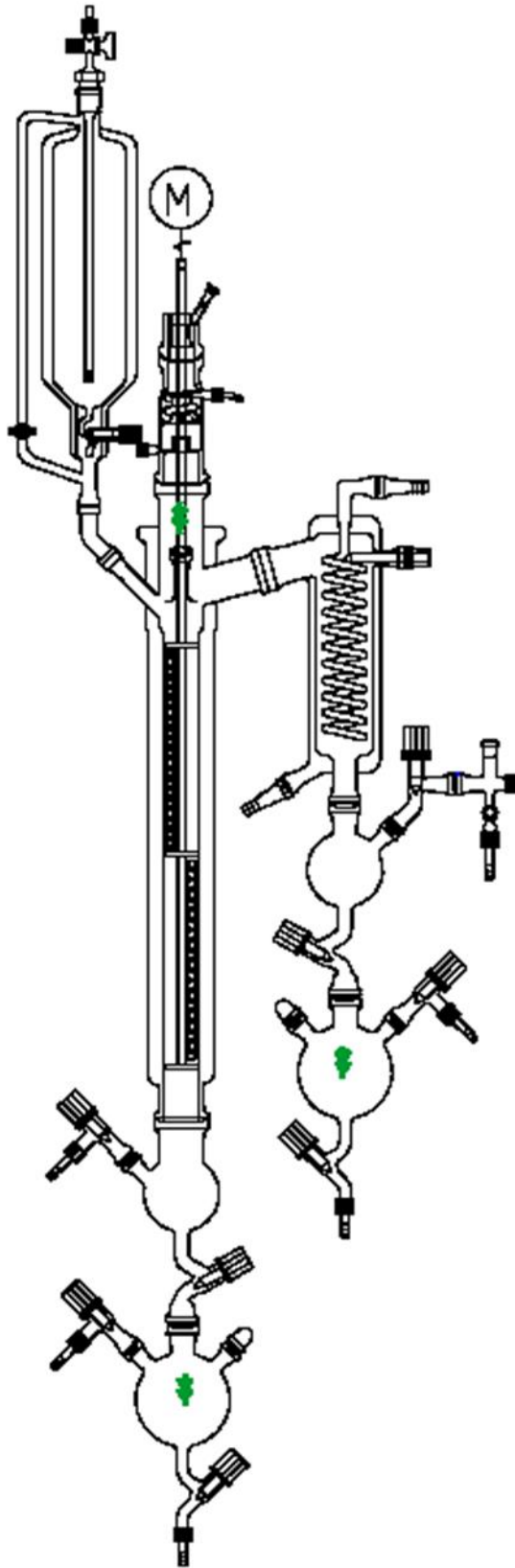
A párlatként visszanyert oldószert ismételten felhasználhatják, ha nem került bele illékony szennyező komponens.

- Egy komponens esetén kiegészítés után.
- Amennyiben oldószerelegről van szó, az eredeti összetétel beállítása után.
- Ha a tiszta oldószert komponensek visszanyerése szükséges, további szétválasztó műveletet, pl. rektifikálást, extraktív rektifikálást, stb. kell alkalmazni.

### 8.2. Mérés leírása

#### 8.2.1. A laboratóriumi berendezés

A mérést Normschliff gyártmányú, lengőlapátos filmbepárló készülékkel végezzük (**8.1. ábra**). A berendezés  $0,02 \text{ m}^2$  fűtött felületű,  $L=0,3 \text{ m}$  hosszú hengeres üvegoszlop. A bepárló üveg fala lehetővé teszi a benne lejátszódó folyamatok vizuális követését. A keverő saválló acél, teflon lapátokkal. A fűtést olajos termosztát, a hűtést vizes termosztát keringetés biztosítja. A fűtőköpenyter és a kilépő fűtőközeg hőmérsékletét mérjük. A forráspont csökkentése érdekében a berendezés vákuumozható, a vákuum mértékét szintén mérhetjük. A környezet és a vákuumszivattyú védelme érdekében páraelfajlasztóval és adszorberekkel ellátott a rendszer.



8.1. ábra: Vákuum filmbepárló berendezés

### 8.2.2. Hold up, tartózkodási idő és filmvastagság meghatározása

A készüléket a termosztátból a köpenybe vezetett folyadék segítségével a kívánt hőmérsékletre fűtjük. Megindítjuk a hűtést. Elindítjuk a keverőt forgató motort. A betáplált elegy glicerin vizes oldata. A perisztaltikus pumpa segítségével beállítjuk a betáplálás térfogatáramát (B), amit köbözéssel ellenőrzünk.

A hold up (H) meghatározásához egy adott betáplálással járattuk a berendezést, majd a betáplálást és az elvételt egyszerre elzárva, megmérjük a készülékben maradt folyadék térfogatát (h). A hold up számítása a 8-1. egyenlettel lehetséges. A készülék térfogata a fűtött felület és berendezés hossza alapján számítható.

$$H = \frac{h}{V} \quad 8-1.$$

Ahol:

H: hold up (-)

h: a készülékben maradt folyadék térfogata (m<sup>3</sup>)

V: a készülék térfogata (m<sup>3</sup>)

A tartózkodási idő számítása a 8-2. egyenlettel történik.

$$t = \frac{h}{B} \quad 8-2.$$

Ahol:

t: tartózkodási idő (h)

B: a betáplálás térfogatárama (m<sup>3</sup>/h)

A filmvastagság számítása a 8-3. egyenlettel történik.

$$\sigma = \frac{h}{F} \quad 8-3.$$

Ahol:

$\sigma$ : filmvastagság (m)

F: a készülék hőátadó felülete (m<sup>2</sup>)

### 8.2.3. Hőátszármaztatási tényező meghatározása

A hőátszármaztatási tényező számításához kiszámoljuk az átadott hőmennyiséget ( $Q_{\ddot{o}}$ ) és a tényleges hőfokkülönbséget ( $\Delta T_t$ ). Az átadott hőmennyiség a felmelegítéshez szükséges hő ( $Q_f$ ) és az elpárologtatáshoz szükséges hő ( $Q_p$ ) összegeként számítható. Az elegy sűrűsége a **8.2.** és **8.3 ábrák** segítségével határozható meg.

$$Q_{\ddot{o}} = Q_f + Q_p \quad 8-4.$$

$$Q_f = B \rho (T_{fp} - T_{be}) c_p \quad 8-5.$$

$$Q_p = K \rho_{\text{elegy}} \Delta H_p \quad 8-6.$$

Ahol:

$Q_{\ddot{o}}$ : átadott hőmennyiség (kJ/h)

$Q_f$ : a felmelegítéshez szükséges hő (kJ/h)

$Q_p$ : az elpárologtatáshoz szükséges hő (kJ/h)

$K$ : a kondenzátum térfogatárama ( $\text{m}^3/\text{h}$ )

$T_{fp}$ : a víz forráspontja ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ )

$T_{be}$ : a belépő oldat hőmérséklete ( $^\circ\text{C}$ )

$c_p$ : a víz fajhője ( $4,187 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$ )

$\rho$ : az elegy sűrűsége ( $\text{kg/m}^3$ )

$\Delta H_p$ : párolgáshő ( $2256,8 \text{ kJ/kg}$ )

Tényleges hőfokkülönbség ( $\Delta T_t$ ) az alábbiak szerint számítható.

$$\Delta T_t = \Delta T_{\log} \frac{Q_f}{Q_{\ddot{o}}} + \Delta T_p \frac{Q_p}{Q_{\ddot{o}}} \quad 8-7.$$

$$\Delta T_{\log} = \frac{\Delta T_N - \Delta T_K}{\ln \frac{\Delta T_N}{\Delta T_K}} \quad 8-8.$$

$$\Delta T_K = T_{F2} - T_{be} \quad 8-9.$$

$$\Delta T_N = T_{F1} - T_M \quad 8-10.$$

$$\Delta T_p = T_{F2} - T_{fp} \quad 8-11.$$

Ahol:

$\Delta T_t$ : tényleges hőfokkülönbség (°C)

$\Delta T_{log}$ : logaritmusos hőfokkülönbség (°C)

$\Delta T_K$ : kilépő fűtőközeg hőmérséklete és a belépő oldat hőmérséklete közötti különbség (°C)

$\Delta T_N$ : belépő fűtőközeg hőmérséklete és a maradék hőmérséklete közötti különbség (°C)

$\Delta T_p$ : kilépő fűtőközeg hőmérséklete és a víz forráspontja közötti különbség (°C)

$T_{F1}$ : fűtőközeg belépő hőmérséklet (°C)

$T_{F2}$ : fűtőközeg kilépő hőmérséklet (°C)

$T_M$ : maradék hőmérséklet (°C)

Hőátzármaztatási tényezőt ( $\kappa$ ) a következők szerint számoljuk.

$$\kappa = \frac{Q_{\dot{o}}}{F \Delta T_t} \quad 8-12.$$

Ahol:

$\kappa$ : hőátzármaztatási tényező (kJ/m<sup>2</sup>h°C)

#### 8.2.4. Anyagmérleg készítése

A mérleg készítéséhez mérni kell a betáplálás, a kondenzátum és a sűrítmény térfogatáramát és összetételét. Mindkét komponensre (glicerin, víz) számítani kell a tömegmérleget.

Tömegmérleg a glicerinre és a vízre a következők szerint írható fel.

$$B \rho w_{B,\text{glic}} = M \rho w_{M,\text{glic}} + K \rho w_{K,\text{glic}} \quad 8-13.$$

$$B \rho w_{B,\text{víz}} = M \rho w_{M,\text{víz}} + K \rho w_{K,\text{víz}} \quad 8-14.$$

Ahol:

$w_{B,\text{glic}}$ : a glicerin tömegszázalékos összetétele a betáplálásban (m/m%)

$w_{M,\text{glic}}$ : a glicerin tömegszázalékos összetétele a maradékban (m/m%)

$w_{K,\text{glic}}$ : a glicerin tömegszázalékos összetétele a kondenzátumban (m/m%)

$w_{B,\text{víz}}$ : a víz tömegszázalékos összetétele a betáplálásban (m/m%)

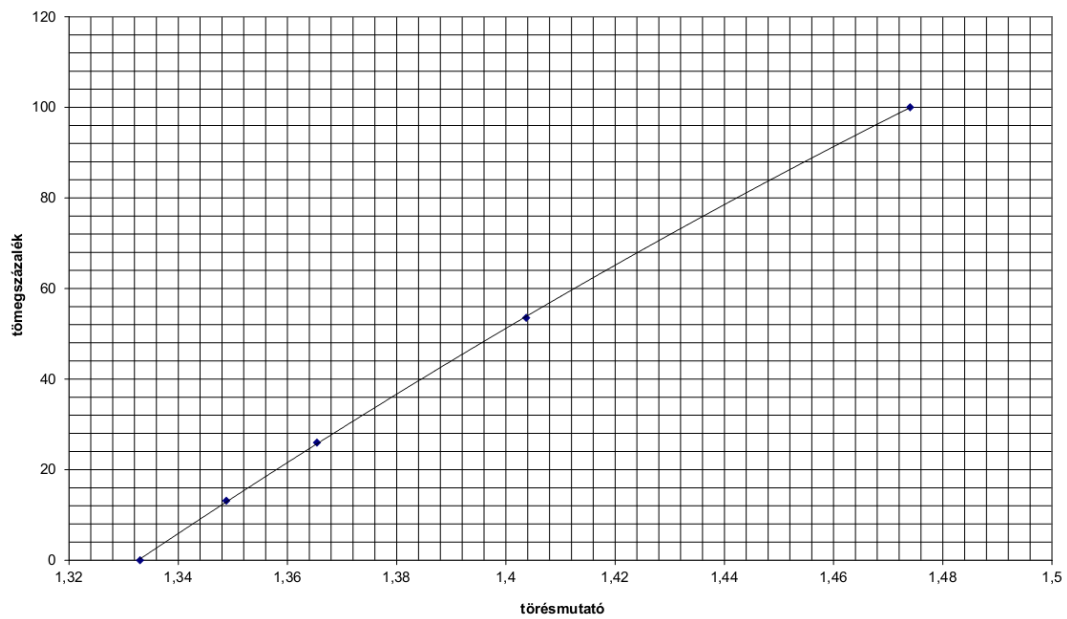
$w_{M,\text{víz}}$ : a víz tömegszázalékos összetétele a maradékban (m/m%)

$w_{K,\text{víz}}$ : a víz tömegszázalékos összetétele a kondenzátumban (m/m%)

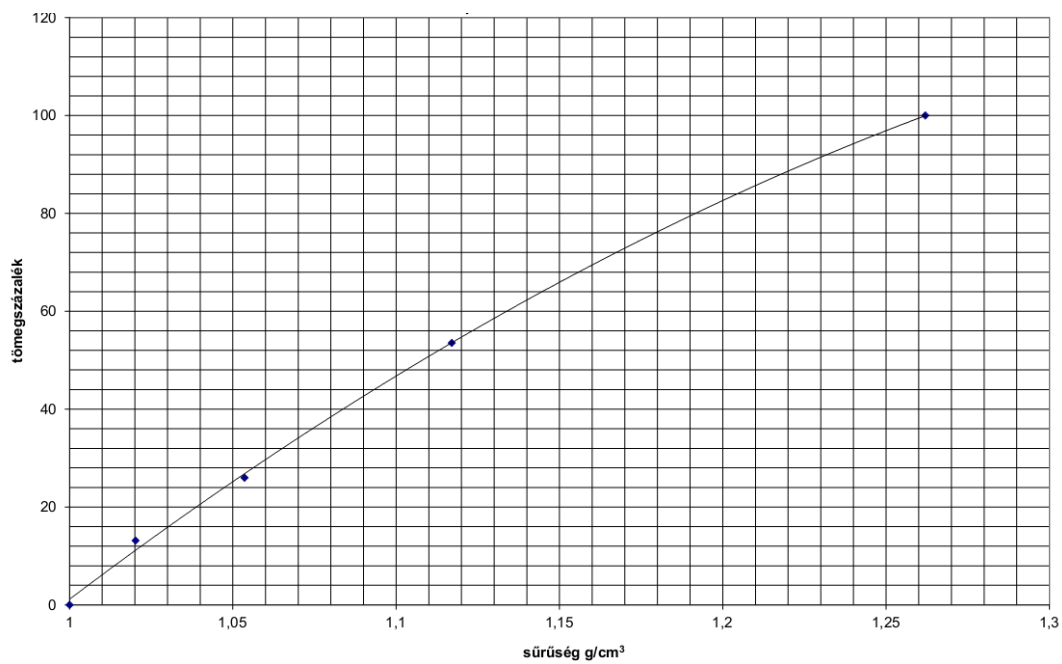
#### 8.3. Feladat

1. Meghatározandó a hold up a tartózkodási idő és filmvastagság értéke különböző betáplálási térfogatáramoknál.
2. A hőátzármaztatási tényező meghatározása különböző betáplálási térfogatáramok mellett.
3. Tömegmérleg készítése a glicerinre és a vízre.





**8.2. ábra:** Törésmutató – összetétel diagram glicerín – víz rendszerre  
 $(y = -719,29 x^2 + 2725,8 x - 2355,1)$



**8.3. ábra:** Összetétel – sűrűség diagram glicerín – víz rendszerre  
 $(y = -488,02 x^2 + 1481,1 x - 991,9)$

## 9. Reaktorkaszád vizsgálata

A vegyipar kiterjedten használja a kaszádreaktorokat kémiai reakciók lejátszatására. Ezen mérés kapcsán összehasonlítást tehetünk egy működő izoterm reaktorkaszád elemeiben mért konverzió és az ideális kaszádmodell által számított értékek között. Elemezhetjük az eredmények eltérésének okait, a matematikai modell eredményeit és gyöngéit.

### 9.1. Elméleti háttér

Közepes sebességgel lejátszódó reakciónál kielégítő konverzió eléréséhez nagy tartózkodási idő szükséges, és a tartózkodási idők szórásának is minél kisebbnek kell lennie. Az utóbbi követelmény egyszerű keverős tartálynál nem teljesül. Az említett feladatra csőreaktor sem alkalmas, mivel a nagy tartózkodási idő biztosítására hosszú csőreaktor kellene, amelyben nagy lenne a nyomásveszteség. Ilyen esetekben csőreaktor helyett keverős tartály kaszádöt ajánlanak. Tökéletesen kevert üstreaktorok egymásutáni sorát nevezzük kaszád-reaktor-sornak.

A kaszád-sor előnye a kevert tartályreaktorral szemben:

- Ugyanakkora konverzió eléréséhez a keverős tartályreaktor-kaszád ösztérfogata kisebb, fajlagos hőátadó felülete pedig nagyobb, mint egy kevert tartályreaktoré.
- A kaszádreaktornál lehetőség van közbenső betáplálásra, és az optimális működés biztosításához, az egyes kevert tartályokat különböző hőmérsékleten üzemeltethetjük.
- A kaszádreaktor gépészeti tervezése, legyártása és összeszerelése akkor gazdaságos, ha azonos térfogatú kevert tartályokból áll.

Egy tökéletesen kevert üstreaktorra egy kiválasztott reagáló komponens mérlege a **9.1. ábra** jelöléseivel a következő.

$$B(c_{i0} - c_i) = V_R v_i r(c_i, c_j \dots; T) \quad 9-1.$$

Ahol:

$B$ : a betáplált elegy térfogatárama (a reakció térfogatváltozás nélküli) ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$c_{i0}$ : a reagens kezdeti koncentrációja ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )

$V_R$ : a reakcióelegy térfogata ( $\text{m}^3$ )

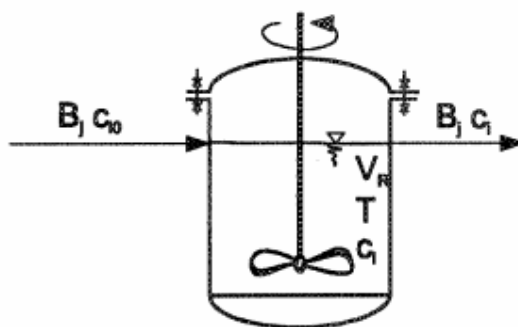
$c_i$ : a reaktorban kialakuló koncentráció ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )

$c_j$ : a reakciósebességet meghatározó többi komponens koncentrációja ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )

$T$ : a reaktorban uralkodó hőmérséklet (K)

$r$ : a reakciósebesség ( $\text{mol}/\text{m}^3 \text{ s}$ )

$\nu_i$ : a komponens sztöchiometriai együtthatója (-)



9.1. ábra: Tökéletesen kevert üstreaktor

A 9.1. egyenletben szereplő  $r(c_i, c_j \dots; T)$  reakciósebesség konkrét alakját a reaktorban lejátszódó reakció határozza meg. A betáplálás, a kezdő koncentrációk, a reaktortérfogat és a reaktorban uralkodó hőmérséklet ismeretében a kinetikai egyenlettel kiszámítható a  $c_i$  kilépő reagens-koncentráció.

- Elsőrendű egyirányú reakció esetében a reakciósebesség:

$$r = k_1 c \quad 9-2.$$

Ahol:

$k_1$ : elsőrendű egyirányú kémiai reakció esetén a reakciósebességi állandó ( $1/\text{s}$ )

A mérlegegyenlet erre az esetre felírható, amiből a kilépő koncentráció kifejezhető.

$$B(c_0 - c) = V_R k_1 c \quad 9-3.$$

$$c = c_0 \frac{1}{k_1 \frac{V_R}{B} + 1} \quad 9-4.$$

A  $\frac{V_R}{B}$  viszonyt átlagos tartózkodási időnek nevezve ( $\tau$ ):

$$c = c_0 \frac{1}{k_1 \tau + 1} \quad 9-5.$$

- Másodrendű egyirányú reakció esetében a reakciósebesség legegyszerűbb alakja:

$$r = k_2 \cdot c^2 \quad 9-6.$$

Ahol:

$k_2$ : másodrendű egyirányú kémiai reakció esetén a reakciósebességi állandó ( $\text{m}^3/\text{kmol s}$ )

A mérleg erre az esetre:

$$B(c_0 - c) = V_R \cdot k_2 \cdot c^2 \quad 9-7.$$

A másodfokú egyenlet megoldó képletét felhasználva a kilépő koncentráció számítható:

$$c = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4V_R k_2 c_0 B}}{2V_R k_2} \quad 9-8.$$

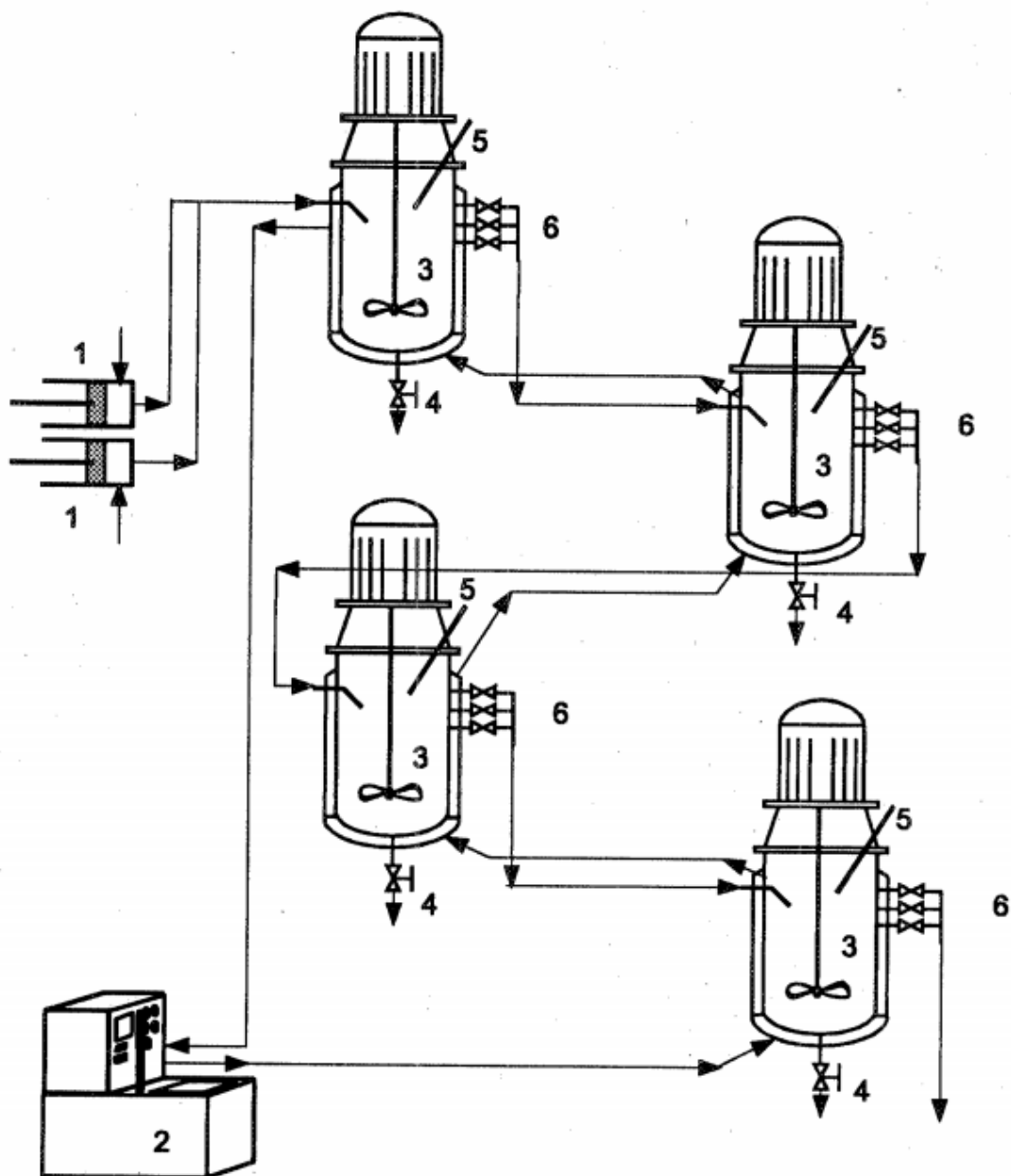
Az anyagmérleg tetszőleges reakciókinetika esetében is elkészíthető.

## 9.2. Mérés leírása

### 9.2.1. A kísérleti berendezés

A 4 db tökéletesen kevert üstreaktorból álló kaszkádreaktor kapcsolási rajza látható a **9.2. ábrán**. Az (1) állítható lökethosszúságú dugattyús szivattyúkkal adagoljuk a reagenseket a (3) reaktorkaszkád első elemébe, majd a túlfolyókon (6) keresztül tovább a sorba kapcsolt elemekbe.

A reaktorokban uralkodó hőmérsékletet kézi hőmérővel az (5) pontban mérjük. A reaktorok duplikátoros köpennyel rendelkeznek, termosztálásukat a (2) ultratermosztát centrifugálszivattyúja végzi el. A reaktorban a konverziót a (4) mintavevő csomópontokon vett anyagminták elemzésével határozhatjuk meg.



9.2. ábra: Kísérleti berendezés vázlata

### 9.2.3. Etil-acetát elszappanosítása

A reaktorba etil-acetátot szappanosítunk el NaOH-al izoterm körülmények között az alábbi reakció szerint.



A reakciósebességi állandó hőmérsékletfüggése a **9.1. táblázatban** látható.

**9.1. táblázat:** A reakciósebességi állandó hőmérsékletfüggése

Hőmérséklet (K)	283	293	303	313
Reakciósebességi állandó ( $\text{m}^3/\text{kmol s}$ )	$4,70 \cdot 10^{-2}$	$8,00 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-1}$

A mérés során az (1) szivattyúkat és (2) ultratermosztátot beállítjuk az előírt értékre. A (4) mintavevő csomókokon vett minták elemzésével ellenőrizzük a reaktor működését mindaddig, amíg a reaktor stacionárius üzemi állapotba nem kerül.

A mérés során a következő adatokat kell rögzíteni célszerűen a **9.2. táblázat** szerint.

**9.2. táblázat:** Mért adatok rögzítése

$B_1$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$B_2$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	Kaszkádelem száma	$T_i$ (K)	$V_{R,i}$ ( $\text{cm}^3$ )	$C_{i,ki}$ ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

Ahol:

$B_1$ : etil-acetát térfogatárama ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$B_2$ : nátrium-hidroxid térfogatárama ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$V_{R,i}$ : az i-edik kaszkádelem térfogat ( $\text{cm}^3$ )

$T_i$ : az i-edik kaszkádelem hőmérséklete (K)

$C_{i,ki}$ : az i-edik kaszkádelemekből kilépő oldat NaOH koncentrációja ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

#### 9.2.4. Alkalmazott analitikai módszerek

A reakció előrehaladását a NaOH koncentráció változásán keresztül követjük. A NaOH mennyiséget acidi-alkalimetriásan határozzuk meg az alábbi módon. A reaktorból vett mintákhoz azonnal ismert mennyiségű 0,05 n HCl oldatot adunk, hogy a reakciót befagyasszuk. Fenolftalein indikátor hozzáadása után 0,05 n NaOH-dal visszatitráljuk a HCl felesleget. Az elegy kezdeti NaOH koncentrációját ( $c_{i,be}$ ) ezzel azonos módon határozhatjuk meg.

A számolásnál ügyeljünk arra, hogy a reaktorba a NaOH mellett azonos mennyiségű EtOAc-ot is betáplálunk.

A számítások elvégzéséhez jegyezzük fel a sósav és nátrium-hidroxid mérőoldatok koncentrációját és faktorát.

#### 9.2.5. Konverzió meghatározása

A mért koncentrációértékek segítségével a konverzió minden kaszkádelemben számítható.

$$\kappa = \frac{c_{i,be} - c_i}{c_{i,be}} \quad 9-10.$$

Ahol:

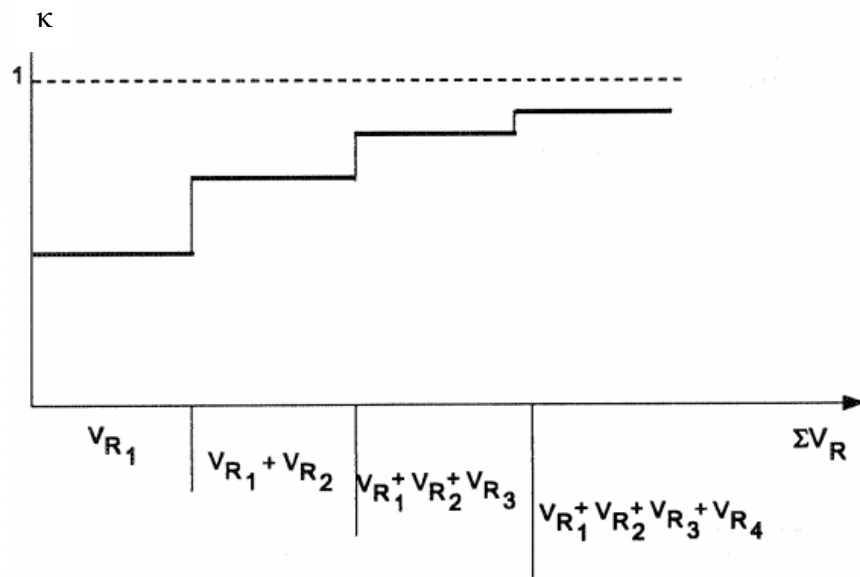
$\kappa$ : konverzió (-)

$c_{i,be}$ : az i-edik kaszkádelem belépő koncentrációja ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )

$c_i$ : az i-edik kaszkádelemben mért koncentráció ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )

A tökéletesen kevert elemek következtében a  $c_i$  kaszkádelembeli koncentrációk egyenlőek lesznek a reaktorból kilépő áramban mért koncentrációkkal. A kaszkádsor tulajdonságai alapján pedig az első elemből kilépő koncentráció a második elem belépő koncentrációja, a második elemből kilépő koncentráció a harmadik elem belépő koncentrációja és így tovább.

A reakció előrehaladását a konverzió versus reaktortérfogat diagramon követhetjük nyomon (**9.3 ábra**).



9.3. ábra: Konverzió versus térfogat diagram

### 9.3. Feladat

1. A mérési adatok felhasználásával meg kell rajzolni a reakció előrehaladását bemutató diagramot, a reaktortérfogat függvényében (konverzió versus térfogat).
2. A megadott matematikai modell (9.7. egyenlet) felhasználásával ki kell számítani az egyes kaszkádelemekben elméletileg bekövetkező átalakulást és ezt megkülönböztetett jelöléssel fel kell tüntetni a mért eredményekkel együtt.

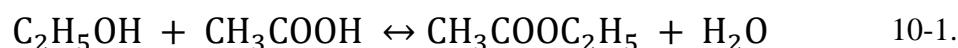


## 10. Azeotróp desztillációval kísért észterképződési reakció vizsgálata

Az észterek előállításának egyik lehetséges módja alkoholok és savak reagáltatása. Az ilyen reakciókban az észterek mellett víz is képződik, amely a reakcióközeget hígítja, ezáltal a reakció lefékeződik. Ha a vizet eltávolítják az elegyből, a reakció sebessége nő. Az észterek, mint a vízzel korlátozottan elegyedő oldószerek, alkalmasak arra, hogy a vizet azeotróp desztillációval elvigyék a reakcióelegyből. Így a két termék együttes eltávolítása jelentősen felgyorsítja a reakciót.

### 10.1. A mérés leírása

Etil-alkohol és ecetsav reagáltatásával etil-acetátot állítunk elő az alábbi reakció egyenlettel:



A reakció másodrendű, egyensúlyra vezető, ha azonban a termékeket elvezetjük, az egyensúly jelentős mértékben eltolható.

A reakciót a reagáló elegy forralása közben hajtjuk végre. Az elegy komponenseinek forráspontját atmoszférikus nyomáson a **10.1. táblázat** mutatja.

**10.1. táblázat:** Az elegy komponenseinek forráspontja

komponens	forráspont (°C)
etil-alkohol	78,6
ecetsav	118,1
etil-acetát	77,1
víz	100,0

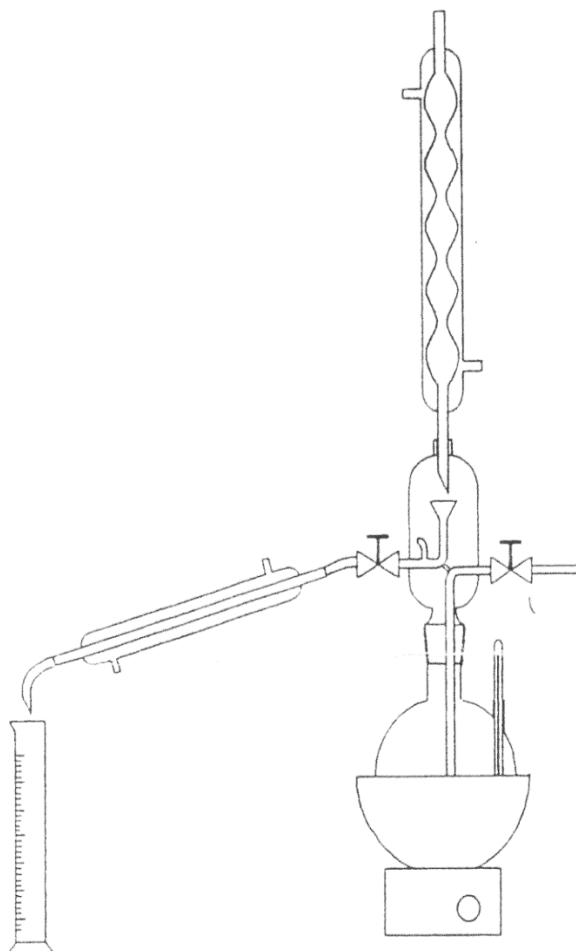
A reakcióelegy komponensei egy terner azeotrópot képeznek, melynek forráspontja 70,2 °C, összetétele pedig (minimális ecetsav szennyezés mellett) a **10.2. táblázatban** látható.

Bár az etil-acetát és a víz egymással heterogén azeotrópot képez, ez esetben a kondenzálódott azeotróp egyfázisú, ugyanis az etilalkohol elősegíti a víz és az etilacetát elegyedését.

**10.2. táblázat:** Az elegy komponenseinek forráspontja

komponens	összetétel (m/m%)
etil-acetát	82,6
etil-alkohol	8,4
víz	9,0

A reakciót az **10.1. ábrán** látható szakaszos reaktor kétféle kapcsolása mellett hajtjuk végre.



**10.1. ábra:** Szakaszos reaktor

### **10.1.1. Szakaszos reaktor teljes reflux mellett**

Az I. mérés szerint a reaktorba 3 mól mennyiségű abszolút etil-alkoholt, 3 mól mennyiségű ecetsavat (96 %) és 0,04 mól kénsav katalizátort (98%) mérünk. A reaktor hőmérsékletét a forráspontra emeljük, és a folyadéktérből 5, 10, 20, 30 és 40 perc múlva mintát veszünk. A minták ecetsav tartalmát meghatározzuk.

1 ml mintát 25 ml-re hígítunk normállombikban. A hígított mintából 2 ml-t kimérve ecetsav tartalmát fenolftalein indikátor mellett 0,1 n NaOH-dal való titrálással határozzuk meg (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-t figyelem bevenni!).

### **10.1.2. Szakaszos reaktor azeotróp desztillációval kísérve**

A II: mérés során a reaktorba az I. mérés szerint mérjük be a reagens elegyet, és az előbbiekhöz hasonlóan járunk el, azzal az eltéréssel, hogy a kondenzátumot elvezetjük. 5, 10, 15, 20 és 30 perc múlva veszünk mintát, és a mintavételek időpontjában mérjük az elvett kondenzátum térfogatát is.

A gyűjtött kondenzátumot választótölcsérbe tesszük, azonos térfogatú desztillált vízzel összerázzuk, majd az etil-acetátos fázis térfogatát mérjük.

## **10.2. Feladat**

1. Határozzák meg az ecetsav konverziót az idő függvényében mindkét kapcsolás mellett!
2. Készítsék el a II. mérés mellett a tömegmérleget! (Számítsák ki a mért adatok alapján, hogy a reakcióban résztvevő komponensek a 30 perc elteltével hol jelennek meg!)
3. Értékeljék néhány mondatban a tapasztaltakat!

# 11. Extraktív rektifikálás

## 11.1. Elméleti háttér

Extraktív desztilláció akkor alkalmazható, ha valamely elegy a kis relatív illékonyság miatt közönséges desztillációval nem választható szét gazdaságosan. A művelet azeotróp elegyek elválasztására is alkalmas. Ennél az eljárásnál a desztillálóoszlopba harmadik komponenst (oldószert) adunk azért, hogy a szétválasztandó elegy komponensének relatív illékonyságát megnöveljük.

Extraktív desztillációnál a kis illékonyságú oldószert az oszlop felső részébe vezetjük. Az eredeti elegy kevésbé illékonyabb komponensével a hasonló szerkezet miatt molekuláris kölcsönhatásba lép. A kolonna alsó részéből távozó elegy az oldószert és az általa mintegy kiextrahált kevésbé illékony komponenst tartalmazza. Az oldószert regenerálása céljából egy másik oszlopot használunk, amelynek fenéktermékét, az oldószert folyamatosan visszavezetjük a főoszlopba. Ennek fejterméke oldószert gyakorlatilag nem tartalmaz. Az oldószert rendszerint nagy mennyiségben kell alkalmazni és emiatt az eljárás az oszlop átmérőjét és hőterhelését megnöveli.

Az extraktív desztilláció oldószereit úgy kell kiválasztani, hogy ne okozzon korróziót, ne reagáljon a kiindulási elegy komponenseivel, hőálló és olcsó legyen, ne legyen mérgező és forráspontja lényegesen magasabb legyen, mint a desztillálandó elegy komponenseinek forráspontja. Az oldószert kiválasztás legfőbb szempontja azonban mégis a szelektivitás. Szelektivitáson a relatív illékonyságok változásának mértékét értjük

$$S_{i,j} = \frac{(\alpha_{i,j})_{oldószert}}{(\alpha_{i,j})_{oldószert\ nélkül}} \quad 11-1.$$

Minél nagyobb  $S_{i,j}$  értéke, annál jobban érvényesül az oldószert hatása az extraktív desztillációra.

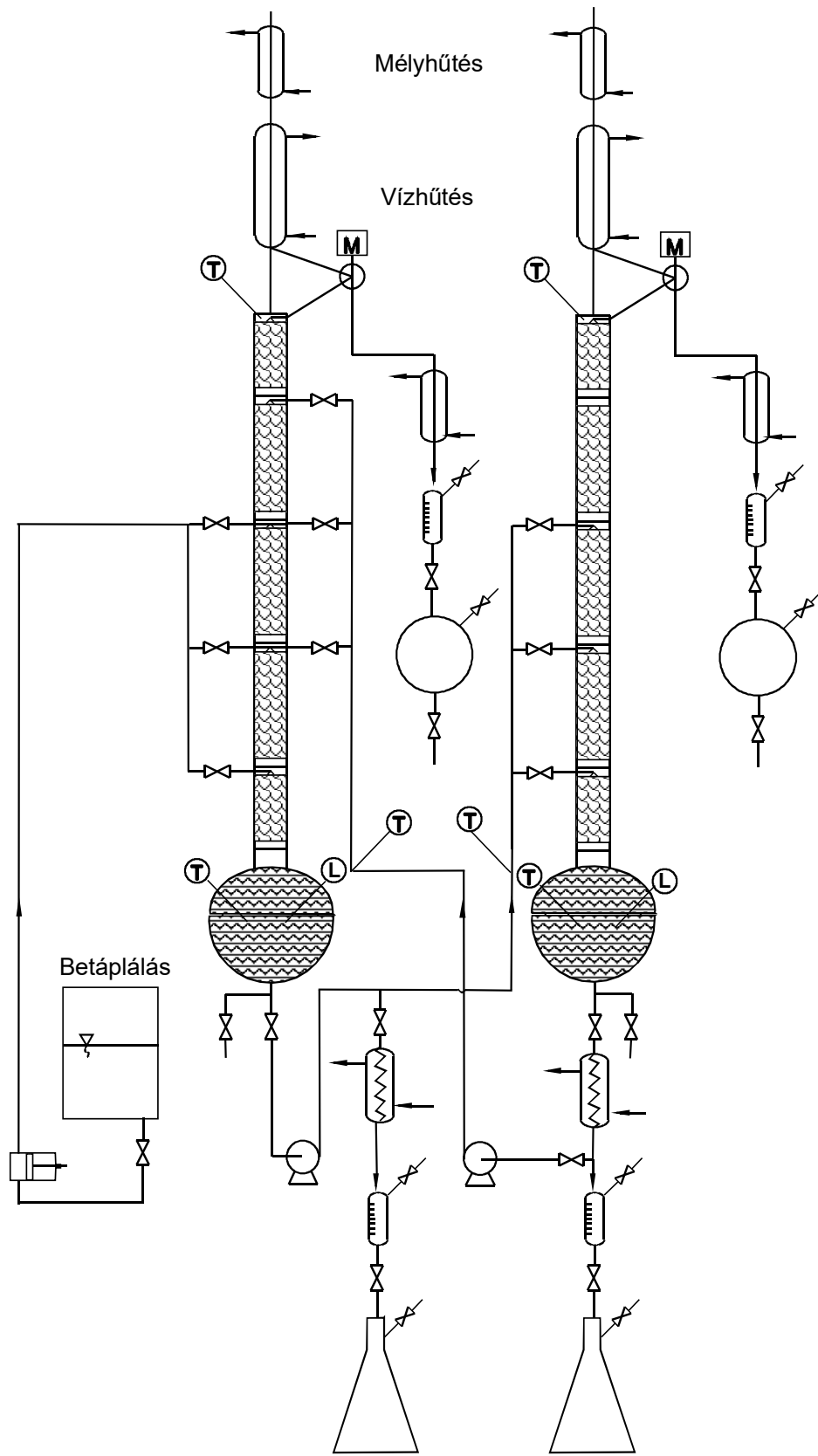
## 11.2. Mérés leírása

### 11.2.1. A laboratóriumi berendezés

A laboratóriumi mérést egy kétoszlopos extraktív desztillációs berendezésben végezzük. A készülék sémáját az **11.1. ábrán** mutatjuk be.

A 30 mm belső átmérőjű rektifikáló oszlopok üvegből készültek, csiszolatokkal illesztett elemekből épülnek fel. Az elemeknek a hőszigetelés érdekében vákuumozott kettős faluk van. Az üstök 1 dm<sup>3</sup>-es lombikok, melyeket kráterrezsó és fűtőtakaró fűt. A kondenzátor hűtőben a megfelelő kondenzáltatást két fokozatban, csapvizet hűtéssel és 1 °C-os utóhűtővel biztosítjuk. A betáplálást dugattyús szivattyú szállítja az oszlopba. A refluxot üvegből készült mágnesszelepekkel szabályozzuk. A fenéktermék elvételeket – a recirkulációt – grafit bélésű fogaskerék-szivattyúkkal oldottuk meg. Az üstökben az állandó folyadékszintet szintszabályozással biztosítjuk. A 2. oszlopból recirkuláltatott folyadékot vizes hűtőben hűtjük az 1. oszlopba való belépéshez szükséges hőmérsékletre. Hőmérsékletmérő helyek és mintavételi lehetőségek adóttak a berendezés különböző helyein. A WINDOWS-rendszerű számítógépes irányító, adatgyűjtő szoftver percnként rögzíti az üzemeltetési paramétereket, melyeket később pl. Microsoft EXCEL programmal fel lehet dolgozni.

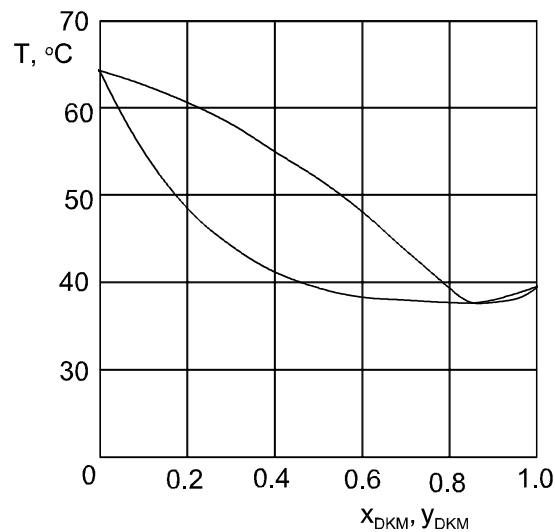
Az oszlopokban SULZER EX laboratóriumi töltet van. Ez egy kis nyomásesésű, nagy elméleti tányérszámot biztosító acélháló töltet. Az oszlopok egyenként 13 db 5,5 cm magasságú töltetegységet tartalmaznak, azaz a teljes töltetmagasság 71,5 cm. Az üvegelemek csatlakozásánál helyezkednek el a betápláló helyek, az extraktív rektifikáló oszlopon 4, az oldószer visszanyerőn 3 ilyen van. Az előbbi oszlopon így extraktív desztillációnál a hordozó oldószer és a kiindulási elegy bevezetésére is 3 különböző lehetőség van.



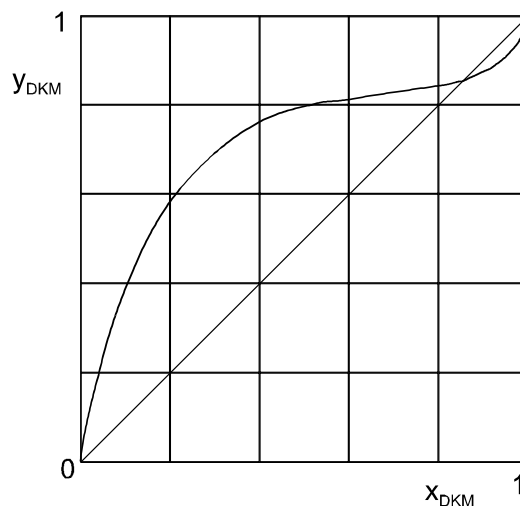
11.1. ábra: A berendezés sémája

### 11.2.2. Diklór-metán – metanol elegy elválasztása

A laboratóriumi mérések során diklór-metán – metanol elegyet választunk szét. Az elegy gőz-folyadék egyensúlyi diagramjait az **11.2. és 11.3. ábrákon** mutatjuk be. Mint látható, az elegy minimális forráspontú homogén azeotrópot képez  $x_{DKM}=0,83$  értéknél. Ezért egyszerű rektifikálásnál fejtermékként legfeljebb ehhez közeli koncentrációjú elegyet kaphatunk. A fenéktermék ekkor diklór-metánnal szennyezett metanol lenne.



**11.2. ábra:** Diklór-metán – metanol elegy forrpont-harmatpont görbéje



**11.3. ábra:** Diklór-metán – metanol elegy egyensúlyi görbéje

A diklór-metán – metanol elegyből a diklór-metánt az azeotrópnál nagyobb koncentrációban extraktív rektifikálással kaphatjuk meg. Extraktív desztillációs oldószerként (hordozóként) n-butanolt használhatunk. A n-butanol az elegy komponensei közül a metanollal molekuláris kölcsönhatásba lép és az extraktív desztillációs oszlopból együtt fenéktermékként távoznak. A fejtermék ekkor a berendezés egyéb paramétereitől függő tisztaságú diklór-metán. A metanol – n-butanol elegyet az oldószer visszanyerő oszlopban választjuk szét, melyben a fejtermék metanol, a fenéktermék pedig n-butanol. Ez utóbbit recirkuláltatjuk vissza az extraktív desztillációs oszlopba hordozóként. Gáz-kromatográfiás mérések azt mutatták, hogy a n-butanol koncentrációja a termékekben elhanyagolható, ezért azokban csak a diklór-metán és metanol tartalmat vizsgáljuk. A diklór-metán – metanol elegy összetételét törésmutató mérésén keresztül határozzuk meg, mivel a két komponens törésmutatója jelentősen eltér egymástól. A törésmutatónak a sűrűségtől és a különböző koncentráció-fajtáktól való függése, azaz a felhasznált kalibrációs görbék a **11.4. ábrán** láthatók. A számításokhoz szükséges adatokat a **11.1. táblázat** tartalmazza.

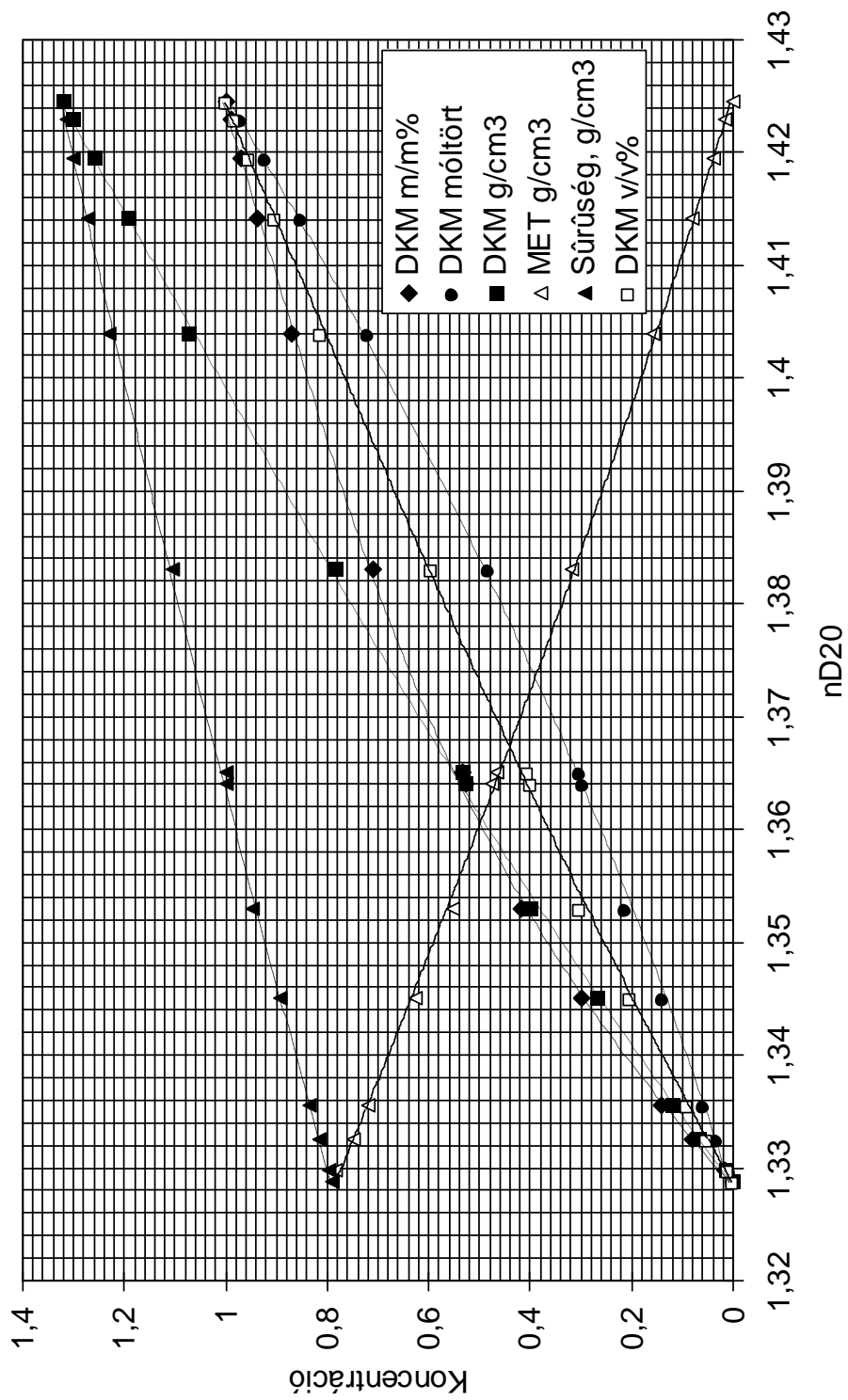
**11.1. táblázat:** Az elegy komponenseinek forráspontja

Komponens	Sűrűség, (kg/dm <sup>3</sup> )	Forráspont, (°C)	Törésmutató (n <sub>D20</sub> ) (-)
diklór-metán	1,325	39,2	1,4240
metanol	0,791	64,5	1,3290
n-butanol	0,810	119,5	1,3990

### 11.3. Feladat

1. Határozzák meg a beállítandó fejtermék elvételeket!
2. Állítsanak be stationer üzemállapotot minél jobb minőségű fejtermékek mellett!
3. Készítsenek komponensmérleget a teljes berendezésre!
4. Írják le az üzemeltetési tapasztalataikat!





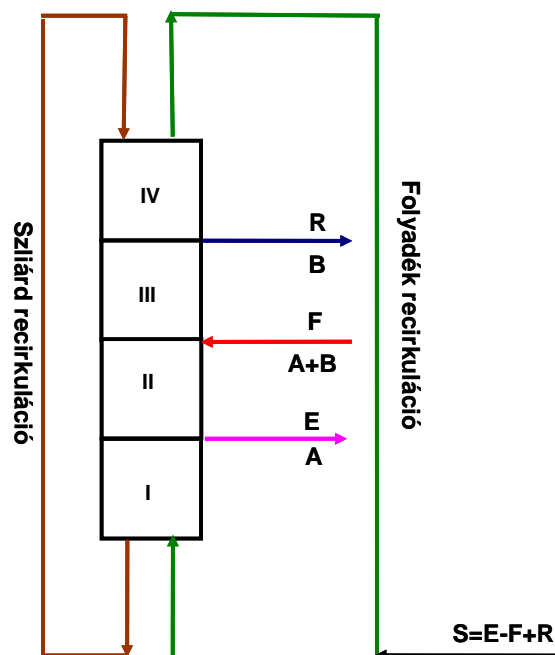
11.4. ábra: Diklór-metán – metanol elegy törésmutatójának a sűrűségtől és a különböző koncentrációfajtáktól való függése

## 12. Szimulált mozgóréteges folyadék kromatográfia

### 12.1. Elméleti háttér

#### 12.1.1. Valódi és szimulált mozgóréteges kromatográfia

A preparatív kromatográfiai műveletek legkorszerűbb csoportját a szimulált mozgóréteges műveleti megoldások alkotják és egyre szélesebb körben alkalmazzák elsősorban nehezen izolálható és/vagy nagytisztaságú termékek előállítására a gyógyszeriparban, a finomkémiai és biotechnológiai szeparációs feladatok megoldására. Ezekben a készülékekben a folyadékfázis mozgása mellett a szilárd fázis szimulált mozgását is megvalósítják. Ezáltal az úgynevezett batch technológiákat folyamatosá tehetjük és ezáltal nemcsak a termelést tehetjük gazdaságosabbá, hanem közel azonos mértékben kötődő komponensek is nagy tisztasággal elválaszthatók. A mozgóréteges kromatográfiai eljárás lényege, hogy a szilárd és a folyadék fázis ellenáramban folyamatosan mozog (12.1. ábra).



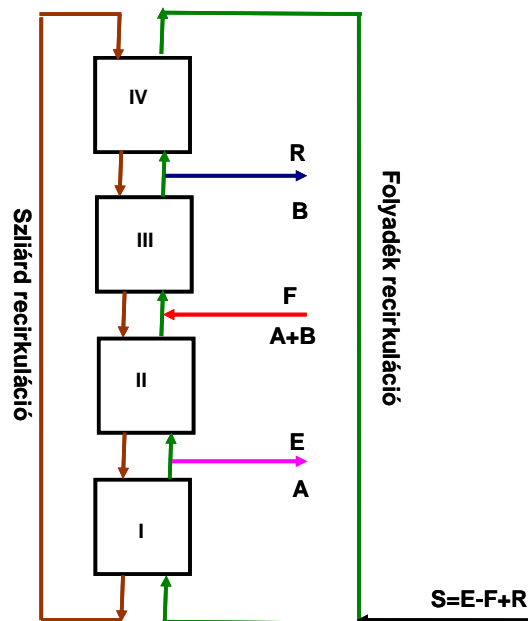
12.1. ábra: Valódi mozgóréteges kromatográfia (TMB)

A módszer hátránya, hogy a szilárd fázis számottevő visszakeveredése elkerülhetetlen és ez nagymértékben csökkenti a művelet hatékonyságát. Az adszorbens folyamatosan recirkulál felülről lefelé haladva, míg az eluens az adszorbenssel ellenáramban mozog. A kétkomponensű (A+B) elválasztandó elegyet folyamatosan adagolják (F) az oszlop adott pontján.

Az „A” komponens erősebben adszorbeálódik a szilárd fázison és az oszlop alsó végpontja felé halad, míg a gyengébben kötődő „B” komponens az oszlop teteje felé vándorol.

A kolonna két meghatározott elvételi pontján, az extraktum (E) és a raffinátum (R) áramban az „A” és „B” komponens különböző tisztaságban kinyerhető. A friss eluents (S) folyamatosan vezetjük az oszlopra, valamint az oszlopról távozó eluents (REC) recirkuláltatjuk és a két áram együttesen adja a valójában oszlopra kerülő eluens mennyiséget. A betáplálási és elvételi pontok alapján négy részre osztható az oszlop. A II. és III. szegmens feladata az elválasztás, az I. szegmensben tisztítjuk a szilárd fázist mielőtt az oszlopból kilépne. Az összes adszorbeált komponensnek ebben a részben deszorbeálódnia kell. A IV. szegmensben az összes oldott komponensnek meg kell kötődnie, hogy tiszta eluens távozzon az oszlopból.

A visszakeveredési problémák kiküszöbölhetőek egy olyan berendezésben (Simulated Moving Bed: SMB), ahol a fenti szegmenseket (zónákat) térben elválasztott részekre bontják, többoszlopos, oszloponként nyugvó szilárd fázissal rendelkező egységekben (12.2. ábra).

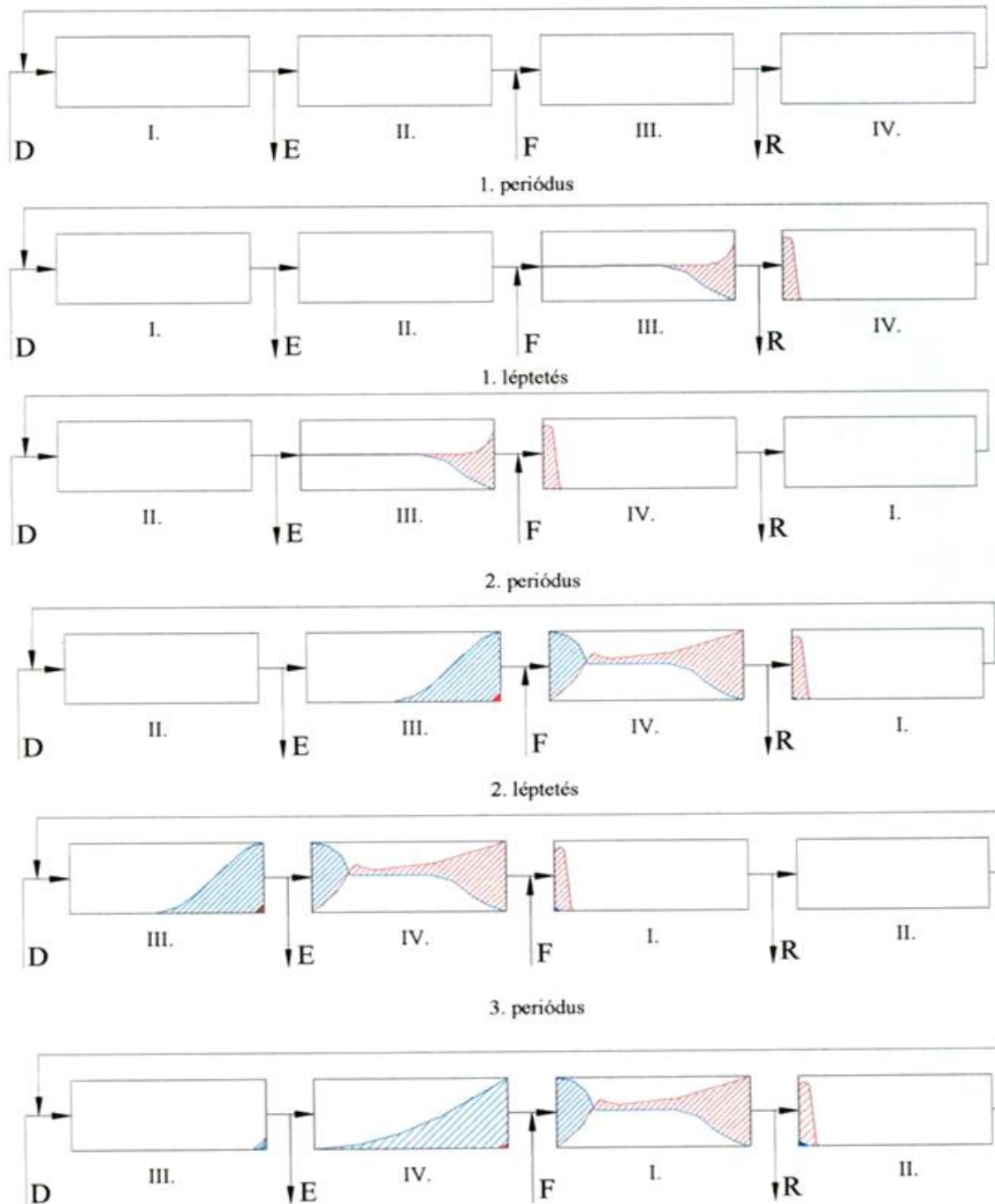


12.2. ábra: Szimulált mozgóréteges kromatográfia (SMB)

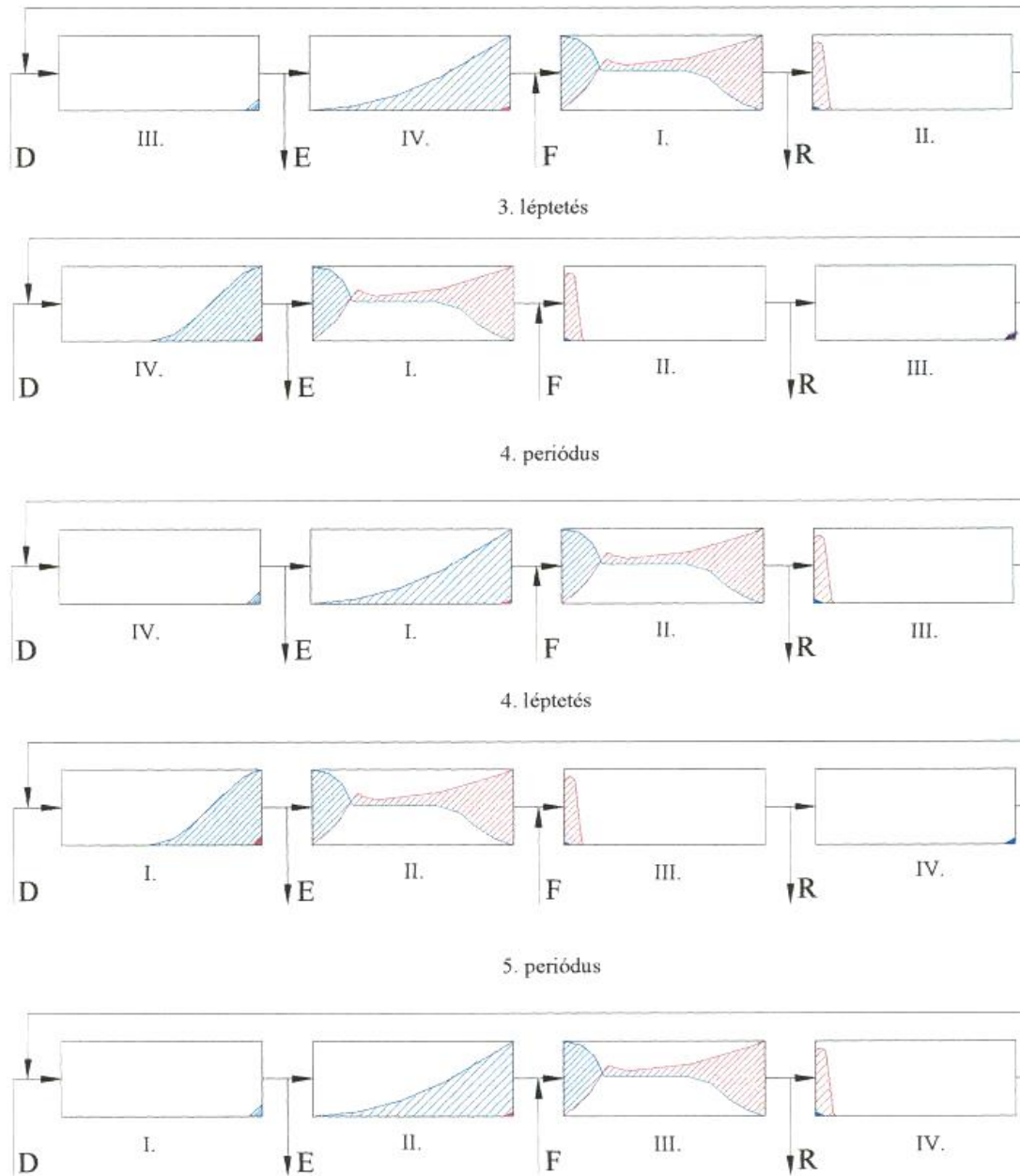
Ezen oszlopok kapcsolási sorrendjének változtatásával érhető el a szilárd fázis mozgatása. A két oszlopmozgatás vagy továbbkapcsolás közötti időtartamra a „T” kapcsolási idő, taktus idő illetve a periódusidő elnevezések terjedtek el. Ezen berendezések esetén a nyugvóréteges oszlopok esetén az időben és térben programozott betáplálásokat, valamint elvételeket számítógép irányítású automatika biztosítja.

### 12.1.2. A szimulált mozgóréteges folyadék kromatográfia elméleti ciklusa

Az elméleti ciklus értelmezéséhez tekintünk a 12.3. és 12.4. ábrákat, melyek négy oszlopos, zártkörű SMB-re vonatkoznak, ahol a 4 zónában 1-1 oszlop van.



12.3. ábra: Szimulált mozgóréteges kromatográfia elméleti ciklusa, ahol kék: erősebben kötődő komponens (A) és piros: gyengébben kötődő komponens (B)



**12.4. ábra:** Szimulált mozgóréteges kromatográfia elméleti ciklusa, ahol kék: erősebben kötődő komponens (A) és piros: gyengébben kötődő komponens (B)

Tekintsünk egy kétkomponensű folyadékelegyet ahol „A” az erősebben kötődő komponens (kék) „B” a gyengébben kötődő komponens az adott tölteten (piros).

Induláskor az I, II, III, IV adszorpciós oszlopok nem tartalmazzák sem a gyengébben kötődő „B”, sem az erősebben kötődő „A” komponenst.

Az 1. folyadék áramoltatási periódus során az „F” betáplálással adott mennyiségű „A”, „B” elegyet viszünk a III. oszlopra, ahol a frontális adszorpció következtében a „B” „előresiet”, míg az „A” „lemarad” az adszorpció tölteten. Az „R” raffinátumban „B” terméket kapunk, majd az 1. folyadék áramoltatási periódust befejezve megtörténik az 1. oszlop „mozgatás”: az I. oszlop helyére II. oszlop, II. oszlop helyére III. oszlop, III. oszlop helyére IV. oszlop, IV. oszlop helyére I. oszlop kerül. A folyadék áramoltatási ideje, periódus idő (T), más néven „oszlop léptetési idő” (T) igen lényeges.

A 2. folyadék áramoltatási periódus során a recirkuláltatott eluens és friss eluens a III. oszlopból „kimossa” a „B” komponens és III. oszlopban csak „A” komponens marad, míg a IV. oszlop megköti a III-ból eluált komponenseket („A” és „B”) és „B” komponens „termel”, melyet a raffinátumban kapunk. Helyesen beállított T léptetési idő és áramok (E, F, R, D, L) esetén a „B” komponens nem tud „kifutni” az I oszlopból. Ezután megtörténik a 2. oszlop „mozgatás”: a II. oszlop helyére III. oszlop, III. oszlop helyére IV. oszlop, IV. oszlop helyére I. oszlop, I. oszlop helyére II. oszlop kerül.

A 3. folyadék áramoltatási periódus során már „A” terméket kapunk az E eluensben, mely a III. oszlopból lép ki. A III. oszlopot tökéletesen kell regenerálnunk, nem maradhat benne „A” csak igen kis koncentrációban, mivel a következő 4 folyadék áramoltatási periódusban majd II. oszlop helyére kerül. Ha nem tökéletes a regenerálás, akkor az „A” a recirkuláltatott eluensbe kerül, ami a szeparációt rontja a későbbiekben. A 3. folyadék áramoltatási periódus végén a III. oszlop tökéletesen regenerált, a IV. oszlop tiszta „A” komponens tartalmaz, I. oszlopban „A”, „A+B” és „B” komponensek találhatóak. A II. oszlopba kis mennyiségű „B” jutott és az R raffinátumban „B” terméket vettünk el. A 3. folyadék átáramoltatási periódus utáni oszlop „mozgatás”: a III. oszlop helyére IV. oszlop, IV. oszlop helyére I. oszlop, I. oszlop helyére II. oszlop, II. oszlop helyére III. oszlop kerül.

A 4. folyadék áramoltatási periódus során a IV. oszlopból „A” terméket kapunk az E eluátumban. A II. oszlopból „B” terméket kapunk az „R” raffinátumban. A 4. Folyadék áramoltatási periódus végén IV. tökéletesen regenerált állapotú. Az I. oszlop csak tiszta „A” komponens tartalmaz, a II. oszlopban „A” és „B” komponensek találhatóak, míg a III. oszlopba „B” komponens vándorol, de „B” nem fut ki a III. oszlopból.

A 4. áramoltatási periódus végén következik a 4. oszlop „mozgatás” melynek eredményeként visszajutunk a teljes ciklus kezdetére: a IV. oszlop helyére I. oszlop, I. oszlop helyére II. oszlop, II. oszlop helyére III. oszlop, III. oszlop helyére IV. oszlop kerül.

Ezek alapján az 5. folyadék áramoltatási periódus végén:

- az I. oszlopnak tökéletesen regenerálnak kell lenni, sem „A” sem „B” nem maradhat a tölteten,
- a II. oszlopon tiszta „A” komponens maradhat, az összes „B” komponensnek át kell kerülnie a III. oszlopba,
- a III. oszlopból csak „B” komponens távozhat az áramoltatási periódus végéig, „A” nem „törhet át” a III. oszlopon,
- a IV. oszlopba csak „B” komponens juthat, de „B” nem törhet át a IV. oszlopon.

### 12.1.3. Morbidelli kritériumok

Vizsgáljuk az oszlopokat az elméleti ciklusokból levont következtetések alapján. Az SMB kromatográf III. oszlopában tételezzük fel, hogy az adszorbens nem tartalmaz sem „A” sem „B” komponenset és T ideig az oszlopra „A” és „B” elegyet táplálunk be. Mivel az adott oszlopban a térfogati sebesség  $D-E+F$ , ezért az „A” és „B” komponensek sebessége a III. oszlopban a következő, ha  $K_A$  és  $K_B$  az „A” és „B” anyag adszorpciós egyensúlyi megoszlási hányadosa.

$$u_A = \frac{\frac{D - E + F}{A_f}}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)K_A} \quad 12-1.$$

$$u_B = \frac{\frac{D - E + F}{A_f}}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)K_B} \quad 12-2.$$

Ahol:

$u_A$ : az „A” komponensek sebessége (cm/s)

$u_B$ : a „B” komponensek sebessége (cm/s)

D: az eluens térfogatárama (cm<sup>3</sup>/s)

E: az extraktum térfogatárama (cm<sup>3</sup>/s)

F: a betáplálás térfogatárama (cm<sup>3</sup>/s)

$A_f$ : az oszlop keresztmetszete (cm<sup>2</sup>)

$K_A$ : az „A” anyag adszorpciós egyensúlyi megoszlási hányadosa (cm<sup>3</sup> folyadék/cm<sup>3</sup> szilárd töltet)

$K_B$ : a „B” anyag adszorpciós egyensúlyi megoszlási hányadosa (cm<sup>3</sup> folyadék/cm<sup>3</sup> szilárd töltet)

$\varepsilon$ : ürestérfogati tényező (-)

Ha a III. oszlop hossza L, akkor az „A” és „B” által T idő alatt „befutott” távolság  $z_{A,III}$  és  $z_{B,III}$ .

$$L > z_{A,III} = \frac{\frac{D - E + F}{A_f}}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)K_A} T \quad 12-3.$$

$$L < z_{B,III} = \frac{\frac{D - E + F}{A_f}}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)K_B} T \quad 12-4.$$

„A” nem „futhat ki” a III. oszlopból, viszont „B”-nek el kell hagynia a III. oszlopot. Átrendezve a 12-3. és 12-4. egyenleteket  $m_{III}$  Morbidelli féle „sebesség” arányt kapjuk.

$$K_B < \frac{\frac{D - E + F}{A_f} T - L \varepsilon}{L(1 - \varepsilon)} < K_A \quad 12-5.$$

$$K_B < m_{III} < K_A \quad 12-6.$$

Az SMB kromatográf II. oszlopban a „B” komponensnek el kell hagynia a II. oszlopot, de „A” nem „törhet át”, így a „A” és „B” által T idő alatt „befutott” távolság  $z_{A,II}$  és  $z_{B,II}$ .

$$L > z_{A,II} = \frac{\frac{D - E}{A_f}}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)K_A} T \quad 12-7.$$

$$L < z_{B,II} = \frac{\frac{D - E}{A_f}}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)K_B} T \quad 12-8.$$

Átrendezve a 12-7. és 12-8. egyenleteket a  $m_{II}$  Morbidelli féle sebesség arányt kapjuk.

$$K_B < \frac{\frac{D - E}{A_f} T - L \varepsilon}{L(1 - \varepsilon)} < K_A \quad 12-9.$$

$$K_B < m_{II} < K_A \quad 12-10.$$

Az SMB kromatográf I. oszlopában „A” komponens nem maradhat, tehát a regenerálásnak tökéletesnek kell lennie az előzőek alapján a  $m_I$  Morbidelli féle sebesség arányt kapjuk.



$$L < z_{A,I} = \frac{\frac{D}{A_f}}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)K_A} T \quad 12-11.$$

$$m_I = \frac{\frac{D}{A_f} T - L \varepsilon}{L(1 - \varepsilon)} > K_A \quad 12-12.$$

Az SMB kromatográf IV. oszlopából a „B” komponens nem léphet ki, ennek megfelelően a  $m_{IV}$  Morbidelli féle sebesség arányt kapjuk.

$$L > z_{B,IV} = \frac{\frac{D - E + F - R}{A_f}}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)K_B} T \quad 12-13.$$

$$m_{IV} = \frac{\frac{D - E + F - R}{A_f} T - L \varepsilon}{L(1 - \varepsilon)} < K_B \quad 12-14.$$

#### 12.1.4. Morbidelli féle háromszög

Az alábbi feltételek szükségesek ahhoz, hogy egy kétkomponensű „A”, „B” elegyet tiszta „A” és „B” komponensekre tudjunk elválasztani:

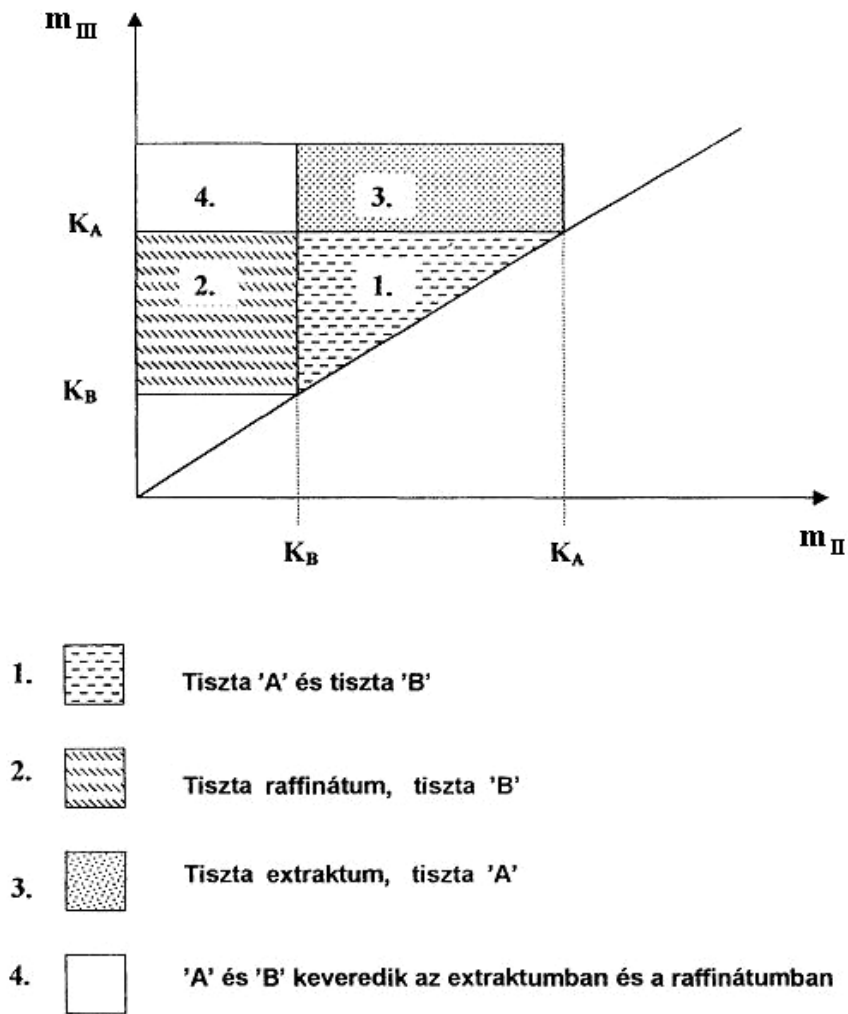
$$m_{IV} < K_B \quad 12-15.$$

$$K_B < m_{III} < K_A \quad 12-16.$$

$$K_B < m_{II} < K_A \quad 12-17.$$

$$m_I > K_A \quad 12-18.$$

A **12.5. ábra** a Morbidelli féle diagram, ahol a  $m_{II}$  Morbidelli féle sebesség arányt ábrázoljuk a  $m_{III}$  Morbidelli féle sebesség arány függvényében (miközben lineáris adszorpciós izotermákat és független adszorpciót feltételezünk). Tiszta „A” és „B” komponens csak akkor kapunk, ha az  $m_{II}$  és  $m_{III}$  a  $K_A$  és  $K_B$  értékek közzé esik. Ezen értékek a diagramon a 45°-os egyenes felett értelmezhetőek. Az így kapott háromszög alakú tartományt nevezzük a Morbidelli féle háromszögnek.



12.5. ábra: Morbidelli féle diagram

### 12.1.5. Kihozatal és termelékenység

A szimulált mozgóréteges kromatográfiás elválasztás kihozatala az „A” és „B” komponensre az alábbiakban számítható, ha  $c_A^D = c_B^D = 0$ .

$$\eta_A = \frac{E c_A^E T}{F c_A^F T} 100 \quad 12-19.$$

$$\eta_B = \frac{R c_B^R T}{F c_B^F T} 100 \quad 12-20.$$

Ahol:

$\eta_A$ : az „A” komponens kihozatala (%)

$\eta_B$ : a „B” komponens kihozatala (%)

$c_A^D$ : az „A” komponens koncentrációja az eluensben (g/l)

$c_B^D$ : a „B” komponens koncentrációja az eluensben (g/l)

$c_A^E$ : az „A” komponens átlagos koncentrációja az extraktumban (g/l)

$c_B^R$ : a „B” komponens átlagos koncentrációja a raffinátumban (g/l)

$c_A^F$ : az „A” komponens koncentrációja a betáplálásban (g/l)

$c_B^F$ : a „B” komponens koncentrációja a betáplálásban (g/l)

A szimulált mozgóréteges kromatográfias elválasztás termelékenysége, 4 oszlopos berendezés esetén az „A” és „B” komponensre az alábbiakban számítható, ha  $c_A^D = c_B^D = 0$ .

$$P_B = \frac{R c_B^R T}{T 4 V_k \rho_H} \quad 12-21.$$

$$P_A = \frac{E c_A^E T}{T 4 V_k \rho_H} \quad 12-22.$$

Ahol:

$P_A$ : az „A” komponens termelékenysége (g „A”/min g töltet)

$P_B$ : a „B” komponens termelékenysége (g „B”/min g töltet)

$V_k$ : az oszlop térfogata (cm<sup>3</sup>)

$\rho_H$ : a töltet halmazsűrűsége (g töltet/cm<sup>3</sup> oszlop)

T: taktusidő (min)

## 12.2. Mérés leírása

### 12.2.1. A laboratóriumi készülék

A zárt, 4 zónás SMB kromatográfban megvalósul mind a folyadékfázis, mind a szilárd fázis recirkulációja. A zónák, vagy másnéven szegmensek külön-külön eltérő funkcióval rendelkeznek. A IV-es zóna feladata, hogy a kevésbé adszorbeálódó komponenst visszatartsa, hogy azt a raffinátum áramban nagy koncentrációban nyerjük, és a zónából távozó recirkulált folyadékban egyik komponens se legyen jelen.

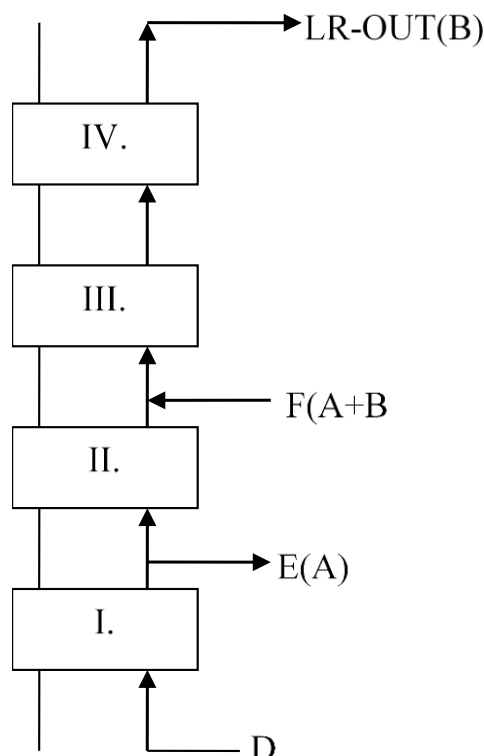
Erre a zónára nincs szükség, ha az extraktum áramban távozó jobban kötődő komponens értékes, és a kevésbé kötődő komponensre nincs kereslet. Abban az esetben, amikor a felhasznált oldószer(ek)et sem érdemes recirkuláltatni (például, ha vízről van szó) akkor az SMB 3 zónából is állhat.

Ez a következő előnyökhöz vezet:

- A IV-es zóna hiánya leegyszerűsíti a műveletet,
- a raffinátum folyadékárama soha nem tér vissza a tiszta oldószer áramba (nincs folyadékrecirkuláció), így az extraktum áramban nyert komponens tisztasága állandó maradhat akkor is, ha az I-es zónában bármilyen oknál fogva megváltozik, vagy akár kismértékben is ingadozik a folyadékáram.

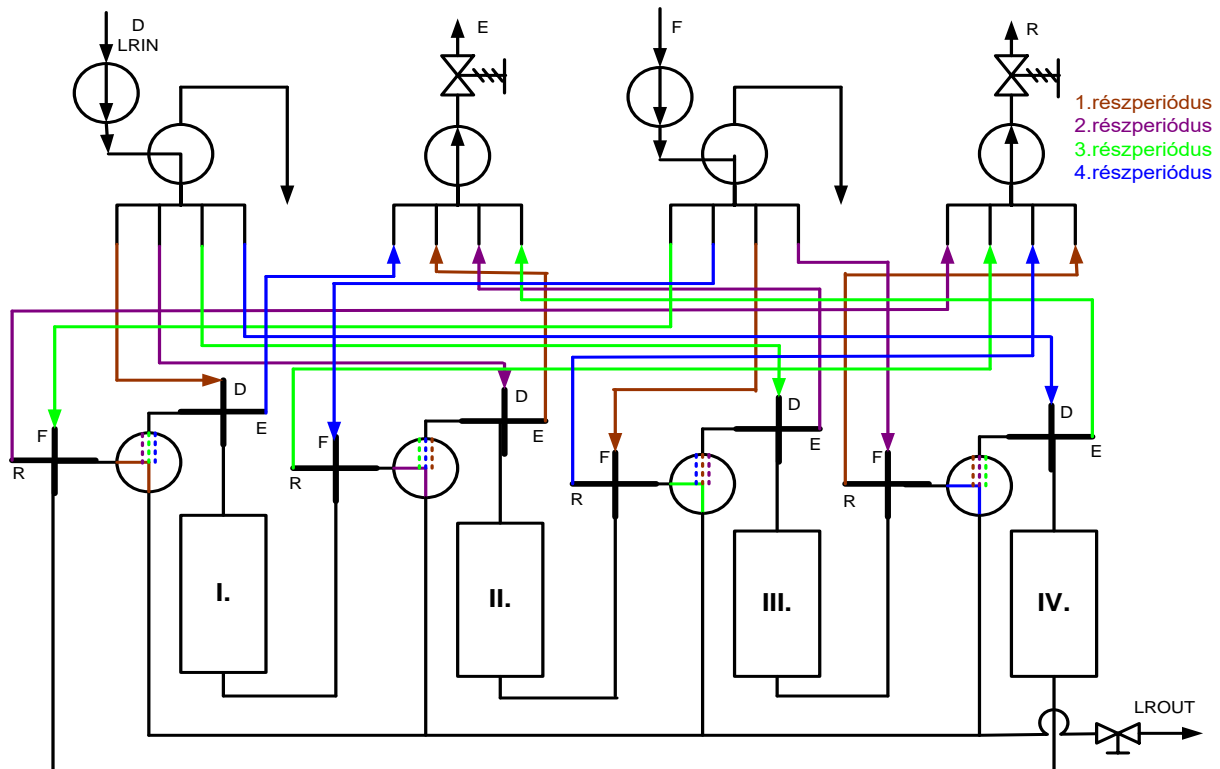
A laboratóriumi SMB kromatográf a **12.6. ábrán** található. A mérést nyitott, 3 zónás üzemmódban végezzük. A 3 zónában sorra 1, 1 és 2 oszlop van, melyet 1-1-2 oszlopkonfigurációnak neveznek. Ennek megfelelően a raffinátum elvétele nem történik meg a III. és IV. zóna között. Ehelyett úgynevezett LR-OUT áramot veszünk el a IV. zóna után, melyet nem vezetünk vissza a rendszerbe.

Az oszlop belső átmérője ( $D_b$ ) 5 cm, hossza (L) 50 cm. Az oszlop töltete SP825 jelű polimer adszorbens. A megfelelő folyadék térfogatáramokat membrán szivattyúkkal biztosítjuk.



**12.6. ábra:** Laboratóriumi mérőberendezés 1-1-2 oszlopkonfigurációval

Az egyes oszlopok mozgatása helyett a betáplálási és elvételi helyeket változtatjuk meg az alkalmazott taktus időt (T) követően, melyet számítógép irányítású automatika biztosít. A kialakított kapcsolási rajzot a **12.7. ábra** szemlélteti.



**12.7. ábra:** Laboratóriumi mérőberendezés kapcsolási rajza

### 12.2.2. Fenilalanin – nátrium-szulfát tartalmú elegy elválasztása

Az elválasztandó oldat koncentrációja fenil-alaninra  $1 \text{ g/dm}^3$ , nátrium-szulfátra  $0,142 \text{ g/dm}^3$ .

A szétválasztást szobahőmérsékleten hatjuk végre, az alkalmazott eluens víz.

A tervezett térfogatáramok a következők:

$$D = 240 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$E = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$F = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$\text{LR OUT} = 65 \text{ cm}^3/\text{min}$$

A taktus időt 50 percrek választjuk. A tényleges térfogatáramok meghatározásához lemérjük a betáplálási és elvételi edények tömegét a mérés előtt és taktus végén.

A berendezésen elindítjuk a szükséges áramok szivattyúit és elkezdjük mérni az időt stopperórával. Az 50 perces taktus alatt 10 percenként mintát veszünk az extraktum és a raffinátum áramból is.

A mintákban mérjük a fenilalanin és a nátrium-szulfát koncentrációját. A fenilalanin koncentrációját UV-spektrometriásan vizsgáljuk (254 nm), a nátrium-szulfát koncentrációját pedig vezetőképesség méréssel határozzuk meg. Ehhez az ismert koncentrációjú betáplálási (F) oldatból hígítással oldatsorozatot készítünk és felvesszük a kalibrációs görbéket.

A taktus végén a szivattyúkat leállítjuk, majd beállítjuk a megfelelő szelepállásokat a következő ciklushoz. Ha szükséges ezen beállításokkal végezzük a következő mérést.

### 12.2.3. Számítások elvégzése

A számításokhoz a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – fenilalanin tartalmú minta esetén SP825 jelű gyantán 25°C-on meghatározott adszorpciós izotermákat alkalmazzuk. A gyengébben kötődő „B” komponens a nátrium-szulfát, míg az erősebben kötődő „A” komponens a fenilalanin.

$$q_B = 0,41 c_B \quad 12-23.$$

$$q_A = \frac{34,01 c_A}{1 + 0,1621 c_A} \quad 12-24.$$

Ahol:

q<sub>B</sub>: a „B” komponens (nátrium-szulfát) koncentrációja a gyantafázisban (mg B komponens/g polimer adszorbens)

c<sub>B</sub>: a „B” komponens (nátrium-szulfát) koncentrációja a folyadékfázisban (mg B komponens/cm<sup>3</sup> folyadék)

q<sub>A</sub>: az „A” komponens (fenilalanin) koncentrációja a gyantafázisban (mg A komponens/g polimer adszorbens)

c<sub>A</sub>: az „A” komponens (fenilalanin) koncentrációja a folyadékfázisban (mg A komponens/cm<sup>3</sup> folyadék)

Az „A” és „B” anyag adszorpciós egyensúlyi megoszlási hányadosait a következő összefüggésekkel számítjuk.

$$K_B = \frac{a_B^* \rho_H}{1 - \varepsilon} \quad 12-25.$$

$$K_A = \frac{a_A^* \rho_H}{1 - \varepsilon} \quad 12-26.$$

Ahol:

$a_A^*$ : a Langmuir izoterma lineáris paramétere ( $\text{cm}^3$  folyadék/g polimer adszorbens)

$a_B^*$ : a lineáris izoterma paramétere ( $\text{cm}^3$  folyadék/g polimer adszorbens)

A számításhoz szükséges adatok a **12.1. táblázat** tartalmazza.

**12.1. táblázat:** Adatok a számításhoz

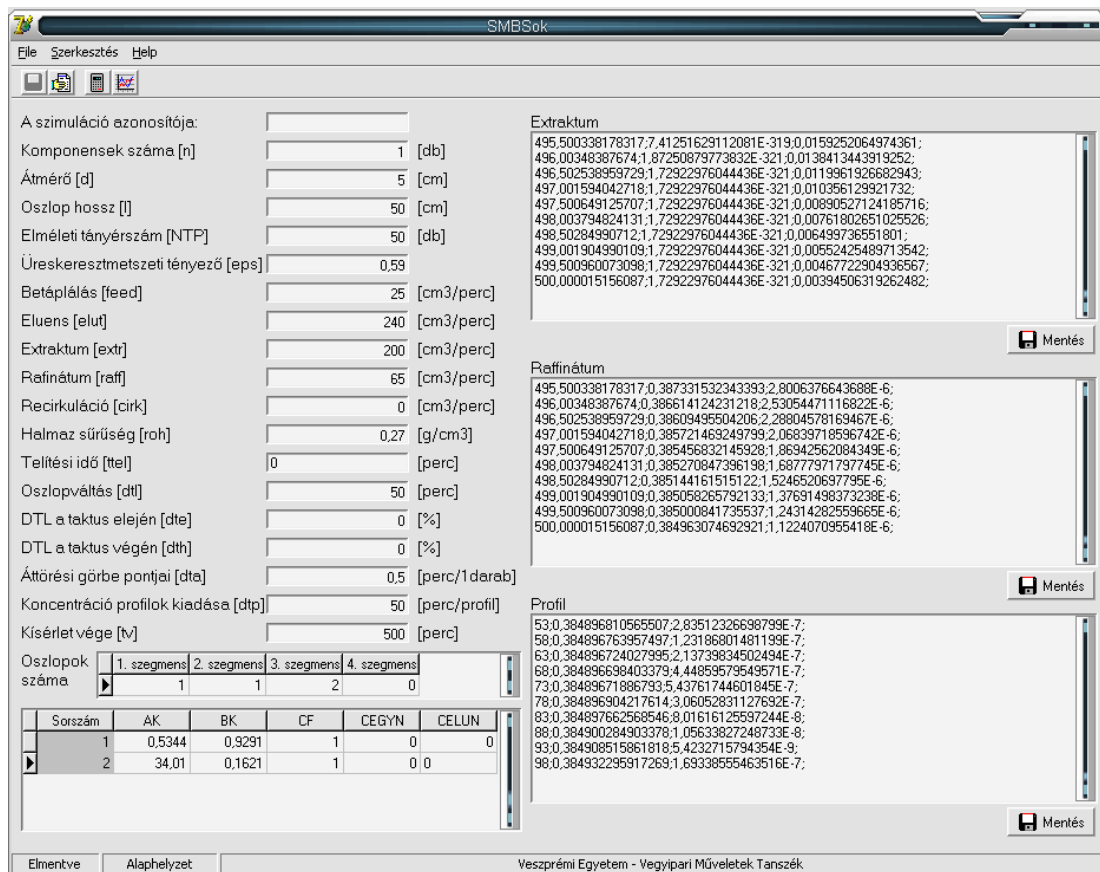
Paraméter	Érték
a töltet sűrűsége	$\rho_H = 0,27 \frac{\text{g polimer adszorbens}}{\text{cm}^3 \text{ folyadék}}$
folyadékok sűrűsége	$\rho = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
ürestérfogati tényező	$\varepsilon = 0,59 \frac{\text{cm}^3 \text{ szabadterfogat}}{\text{cm}^3 \text{ oszlop}}$
a Langmuir izoterma lineáris paramétere	$a_A^* = 34,01 \frac{\text{cm}^3 \text{ folyadék}}{\text{g polimer adszorbens}}$
a lineáris izoterma paramétere	$a_B^* = 0,41 \frac{\text{cm}^3 \text{ folyadék}}{\text{g polimer adszorbens}}$

#### 12.2.4. Szimuláció végzése

Az SMB szofver segítségével elvégezzük a kísérleti paraméterekkel a számításokat. A szoftver felhasználói felületét a **12.8. ábra** mutatja.

#### 12.3. Feladat

1. A Morbidelli-féle sebességarányok számítása a tervezett és a kísérleti térfogatáramokra.
2. A tervezett és kísérleti munkapont ábrázolása a Morbidelli diagramon.
3. Ábrázolni a nátrium-szulfát és a fenilalanin koncentrációjának változását az idő függvényében a raffinátum és az extraktum áramokban.
4. Határozzák meg a kísérleti eredmények alapján mindkét komponensre a tisztaság, a kihozatal és a termelékenység értékeket!
4. Az SMB szoftver segítségével, a kísérleti paraméterek felhasználásával kapott szimulációs eredményeket hasonlítsák össze a kísérleti eredményekkel!



12.8. ábra: SMB szoftver felhasználói felülete



## 13. Reaktív adszorpció

### 13.1. Elméleti háttér

A mérés célja a dekontaminációs folyamatok során keletkező lúgos, oxidatív, dekontaminációs oldatok tisztítására használt adszorpció eljárás megismerése. Az oldatban lejátszódó kémiai reakciók és transzportfolyamatok nyomon követése.

Az atomenergia felhasználása során nagy problémát jelent a berendezések, érintkező felületek egészségre ártalmas módon történő elszennyeződése, kontaminációja. Így a reaktorok kialakítása során nagy jelentőséget kapnak a dekontaminációs feladatok, melyek a nukleáris technikában a radioaktív szennyezettség és az ebből eredő dózisos csökkentését jelentik, különös tekintettel a felületi szennyezettségre és a felületi dózisteljesítményre.

A dekontaminációhoz használt oldat összetétele:  $\sim 5 \text{ g/dm}^3 \text{ KMnO}_4$  és  $\sim 10 \text{ g/dm}^3 \text{ NaOH}$ .

A dekontamináció után oldatban előforduló nuklidok minőségét és felezési idejét a **13.1. táblázat** foglalja össze.

**13.1. táblázat:** A dekontamináció után oldatban előforduló nuklidok minőségét és felezési ideje

Radionuklid	$^{54}\text{Mn}$	$^{60}\text{Co}$	$^{58}\text{Co}$	$^{51}\text{Cr}$	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	$^{59}\text{Fe}$	$^{124}\text{Sb}$	$^{95}\text{Nb}$
Felezési idő	312 nap	5,26 év	71 nap	28 nap	250 nap	45 nap	60 nap	66 nap

Az oldatban hosszú és rövidebb felezési idővel rendelkező nuklidok is lehetnek. A radioaktív oldatok tárolási nehézségei miatt feltétlenül szükséges egy olyan eljárás, mely alkalmas a lúgos oxidatív dekontaminációs oldatok in situ kezelésére, a radioaktív komponensek koncentrálására. A reaktív adszorpció alkalmas erre a célra, különösen az Ag izotóp esetében. Az eljárás lényege, hogy a radionuklidok 70-95 °C-on aktív szénrel töltött oszlopon megköthetőek. Ilyen körülmények között jól kötődik az adszorbens felületén a hosszú felezési idejű  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ , valamint a rövidebb felezési idejű  $^{58}\text{Co}$  és  $^{95}\text{Nb}$  izotóp. Másrészt ezen a hőmérsékleten jelentős mértékben felgyorsul a  $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(VI)}$  redukció, így megindul a  $\text{MnO}_2$  csapadék kiválása. Ez utóbbi azért nagy jelentőségű, mert a pórusokban kivált csapadék megakadályozza a nuklidok, főként az Ag deszorpcióját a szorbensről.

## 13.2. Mérés leírása

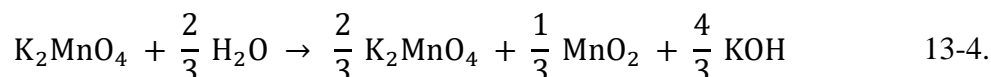
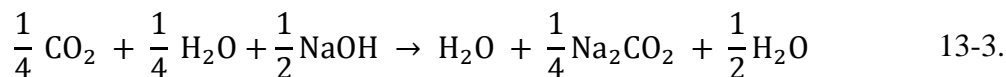
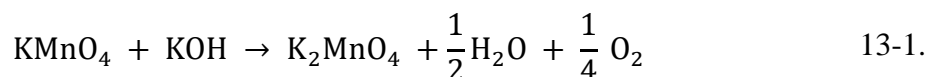
### 13.2.1. Lejátszódó folyamatok

A gyakorlat során az aktív szén,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ , víz rendszerben lejátszódó kémiai reakciókat és transzportfolyamatokat vizsgáljuk inaktív rendszerben.

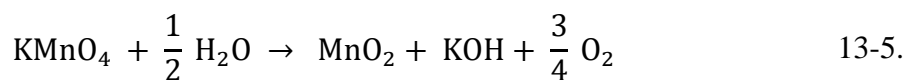
A lejátszódó részfolyamatok:

- a permanganát-anion külső diffúziója az aktív szén felületéig
- a permanganát-anion belső diffúzióval behatol a makro-, mezo- és mikropórusokba
- a permanganát-anion reagál a szénnel, miközben manganát-anionná alakul
- a manganát-anion diszproporcionálódási reakcióban visszaalakul permanganát-anionná, miközben  $\text{MnO}_2$  csapadék képződik a pórusokban, az aktív szén felületén, illetve a folyadékfázisban

A lejátszódó kémiai reakciók:



Bruttó reakciók:



### 13.2.2. Kinetikai vizsgálatok

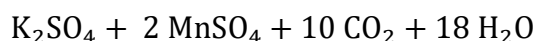
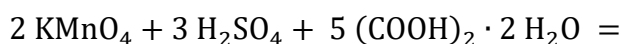
A kinetikai vizsgálatokat adott hőmérsékletre termosztált keverős berendezésben, mérésvezető által meghatározott műveleti paraméterek mellett végezzük el (hőmérséklet, keverő fordulatszáma).

Állandó keverés mellett bemérünk  $450 \text{ cm}^3$   $10 \text{ g/l}$  koncentrációjú NaOH oldatot. Ezután a rendszerhez adunk  $5 \text{ g}$  Norit Pkda típusú aktív szenet. Majd  $50 \text{ cm}^3$   $50 \text{ g/l}$  koncentrációjú  $\text{KMnO}_4$  oldatot mérünk be, ekkor indítjuk a stoppert. A művelet folyamán a folyadékfázisból  $5$  percenként mintát veszünk, melyet G3-G4 üvegszűrőn megsűrünk.

A szűrletben a permanganát koncentrációt oxálsavas titrálással határozzuk meg.  $1 \text{ cm}^3$  mintaoldathoz  $10 \text{ cm}^3$   $20\%$ -os  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oldatot adtunk, megmelegítjük és oxálsavval titráljuk.

A vizsgálatot addig végezzük, amíg az összes  $\text{KMnO}_4$  elreagál.

A titrálási reakció, ahol  $0,1 \text{ N}$   $1 \text{ ml}$   $(\text{COOH})_2 - 3,16 \text{ mg Mn}$  mér:



13-7.

Az alkalmazott aktív szén fontosabb adatait a **13.2. táblázat** tartalmazza.

**13.2. táblázat:** Aktív szén tulajdonságai

Szén típusa	Norit Pkda
BET felület ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	631
Átlagos pórusméret BET szerint (nm)	2,42
Pórustérfogat $186 \text{ nm}$ alatt ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,38
Pórustérfogat $1,7$ és $300 \text{ nm}$ között	0,205

### 13.2.3. Kinetikai számítások

Az oxálsav fogyásból számítható a mintavételi időponthoz tartozó mangán koncentráció értéke. Ezek ismeretében a mintavételi időpontok között eltelt idővel meghatározható a reakciósebesség.

Ismerve a sztöchiometriai egyenletet a mangán koncentráció értékek segítségével meghatározható, hogy mennyi mangán-oxid keletkezik. A csapadék mennyisége megadható a mintavételek közötti időintervallumban (differenciális) és a mérés kezdetétől a mintavételig eltelt ideig (integrális). Ennek mintájára számítható a differenciális és integrális aktív szén fogyás, melynek következtében a felülete is csökken. Az összes kiindulási felület a fajlagos felületből határozható meg.

### 13.3. Feladat

1. A mangán koncentrációjának számítása a reakció előrehaladtával. A koncentráció értékek és azok természetes logaritmusának ábrázolása az idő függvényében.
2. A reakciósebesség számítása az idő függvényében ( $\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min g})$ ). A reakciósebesség értékek és azok természetes logaritmusának ábrázolása az idő függvényében.
3. Az  $\text{MnO}_2$  képződésének differenciális és integrális mennyisége az idő függvényében ábrázolva.
4. A differenciális és integrális aktív szén fogyása az idő függvényében ábrázolva.
5. Az aktív szén felületének csökkenése az idő függvényében ábrázolva.

## 14. Pervaporáció

### 14.1. Elméleti háttér

A pervaporáció folyadékelegyek elválasztására használt membránművelet. Eltér azonban az ismert membrán-eljárásoktól, mivel a szétválasztandó elegy tömör membránon való áthaladás során fázisváltozást szenved. A szétválasztandó elegy a betáplálási oldalon folyadék halmazállapotban van jelen, a membránon áthaladt anyagok (permeátum) gőz halmazállapotban vezethetők el.

Az anyagátvitel hajtóereje a kémiai potenciálkülönbség a membrán két oldalán. A hajtóerő megteremtésére alkalmazhatunk egyrészt a vákuumot, így a membrán permeátum oldaláról az átpermeált gőzök folyamatosan eltávolíthatók. A másik megoldás inert gáz alkalmazása, mellyel a membrán permeátum oldala folyamatosan átöblíthető.

Az anyagátadási folyamat leírására leginkább két megközelítés terjedt el: az oldódási-diffúziós modell és a pórus-diffúziós modell. A membránkutatók többsége által az oldási-diffúziós modell az elfogadott, mely az alábbi mechanizmus szerint zajlik:

- a leválasztandó komponens diffúziója a membrán felületre,
- a komponens oldódása a membránban,
- a komponens diffúziója a membránon keresztül,
- a leválasztandó komponens deszorpciója a permeátum oldalon,
- a komponens diffúziója a gőzfázisba a membrán-gőz határfelületről.

A modell feltételezi a szorpció és deszorpció közötti valamint a membránban uralkodó egyensúlyt.

Pervaporációs eljárásoknál alkalmazott fogalmak a hatékonyság leírására:

- membrán produktivitás: egy komponens egységnyi membránfelületen időegység alatt átpermeált mennyisége. Ezt a mennyiséget a permeációs fluxussal jellemezhetjük, mely függ a membrán permeabilitásától és a membrán vastagságától.

- membrán szelektivitása: A és B komponensből álló elegy szeparációja a szeparációs faktor ( $\alpha$ ) definiálásával történhet.

$$\alpha = \left( \frac{c'}{1-c} \right) \left( \frac{1-c}{c} \right) \quad 14-1.$$

Ahol:

$c$ : az illékonyabb komponens tömegtörtje a kiindulási elegyben (-)

$c'$ : az illékonyabb komponens tömegtörtje a permeátumban (-)

- Permeátum szelektivitása a dúsulási faktorról ( $\beta$ ) megadható.

$$\beta = \frac{c'}{c} \quad 14-2.$$

- membrán stabilitása: hosszú periódusidőnél fenntartható legyen a membrán permeabilitása adott rendszerállapotok mellett

A pervaporáció előnyei főként olyan elválasztások során használhatók ki gazdaságosan, ahol azeotróp elegyek vagy közeli forráspontú elegyek szétválasztásánál, kis mennyiségű (max. 5-10 %) nemkívánatos komponens eltávolítását kell megoldani. Például: szerves oldószerek víztelenítése, szerves vegyületek kivonása vizes oldatokból, vízmentes szerves elegyek szétválasztása.

## 14.2. Mérés leírása

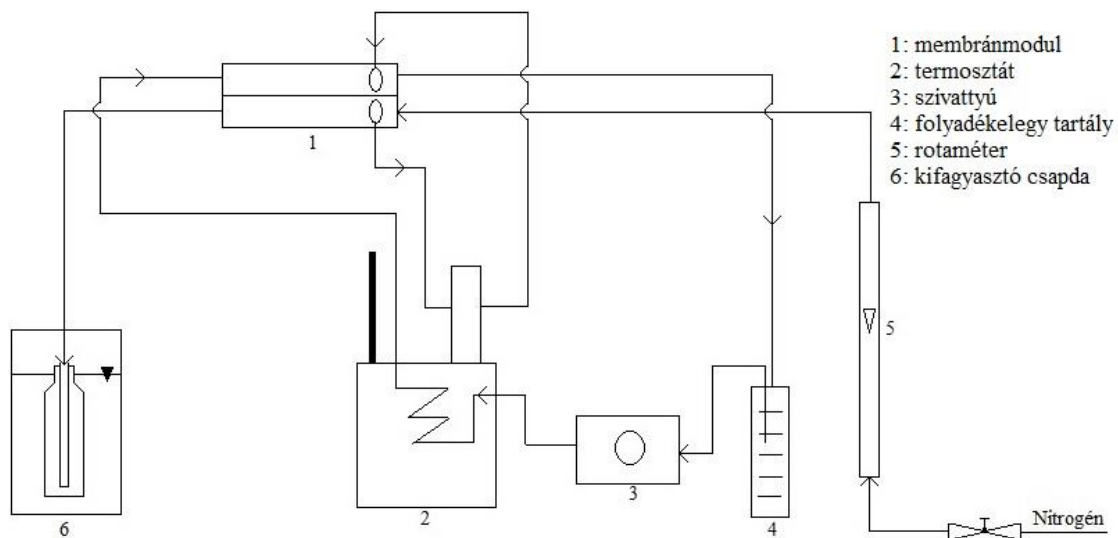
A gyakorlat során 10  $\frac{V}{V}$ -os etanol oldat töményítését végezzük el pervaporációval.

Az alkalmazott membrán négyzet alakú, 165,25 cm<sup>2</sup> aktív felületű lapmembrán, ami egy korong alakú, 78,12 cm<sup>2</sup> belső térfogatú, alumíniumból készült modulházba épül. A pervaporációs modul közepén elhelyezkedő membrán a készüléket két részre osztja, a betáplálási és a permeátum oldalra. Az egyes terek rézből készült be- és kivezető csokon keresztül kapcsolódnak a vezetékrendszerhez. A cella betáplálási oldalára adjuk az alkoholtartalmú folyadékot, a permeátum oldalon inert gázzal (nitrogénnel) öblítést végzünk.

A folyadékáramot alumínium, a permeátumot polipropilén csövekben áramoltatjuk, hogy megakadályozzuk az alkohol (etanol) csőfalmenti szorpcióját.

A permeátum fenntartása céljából a membrán teljes felületén állandó hőmérsékletet kell biztosítani, éppen ezért a rendszerben a permeátum párolgáshőjét pótolni kell. Ezt közvetlenül a membrán aktív felületéhez juttatott hővel biztosítjuk (a betáplált folyadékelegy hőmérsékletének beállításával). Az alkoholban feldúsult gőz halmazállapotú elegyet kifagyasztó csapda segítségével gyűjtjük össze, mélyhűtéssel (folyékony nitrogénben) kondenzáltatjuk.

Az alkalmazott berendezés kapcsolási rajzát az **14.1. ábra** mutatja.



**14.1. ábra:** Pervaporációs berendezés kapcsolási rajza

Az etanoltartalmú folyadék elegyet (4) szivattyú (3) segítségével adagoljuk a termosztátba (2) merülő csőspirálon keresztül a membránmodul (1) koncentrátum oldalára, meghatározott hőmérsékleten. A koncentrátum oldalon kilépő folyadékáram a folyadéktartályba jut vissza. Az öblítő nitrogén gáz reduktorral szabályozott gázpalackból áramlik, mennyisége rotaméterrel (5) mérhető, majd a cella permeátum oldalára jut. A permeátum oldalról az inert gázzal eltávolított gőz fázis kifagyasztó csapdában (6) kondenzálódik.

Az elválasztandó elegyet recirkuláltatjuk kb. 20 percig. 20 perc elteltével kifagyasztó csapdába vezetjük az alkoholban dús gőzt.

A kifagyasztó csapdában összegyűjtött minta összetételét törésmutatójának mérése alapján, kalibrációs görbe segítségével határozzuk meg.

A mérést két hőmérsékleten ( $68^{\circ}\text{C}$ ,  $75^{\circ}\text{C}$ ), kétféle inertgáz (nitrogén) árammal ( $10 \frac{1}{\text{h}}$ ,  $30 \frac{1}{\text{h}}$ ) végezzük el.

### 14.3. Feladat

1. A szeparációs faktor és a dúsulási faktor meghatározása a különböző hőmérsékletek és inert gáz térfogatáramok mellett.
2. A termék tömegáramának számítása  $\text{g/cm}^2 \text{ h}$  egységben, külön megadva az alkohol és víz áramát is.



# 15. Kristályosítás

## 15.1. Elméleti háttér

### 15.1.1. Alapfogalmak

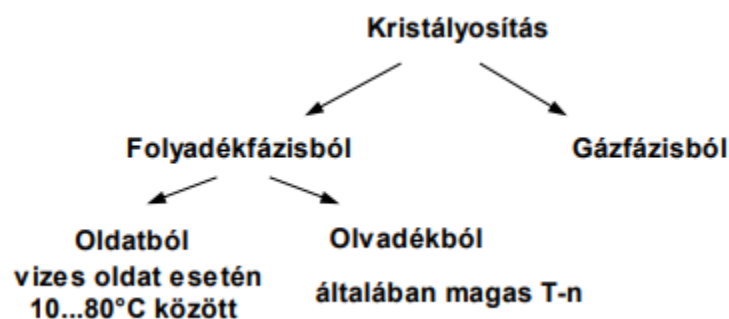
A kristály olyan szilárd test, amelynek elemei (ionjai, atomjai, molekulái) bizonyos rendezettséget, ún. térrács alakzatot mutatnak. Az amorf anyagok teljesen rendezetlen és rendszertelen felépítésű szilárd anyagok.

Kristályosítás az a folyamat, melynek során folyadék halmazállapotú komponenseleget szilárd halmazállapotú anyagot választunk el.

A kristályosítás célja:

- segédanyagból történő kinyerés
- elválasztás más anyagoktól
- tisztítás
- formaadás

A szilárd elegy összetétele eltér a folyadékelegy összetételétől. A kristályosítást az alábbiak szerint csoportosíthatjuk (**15.1. ábra**):



15.1. ábra: A kristályosítás csoportosítása

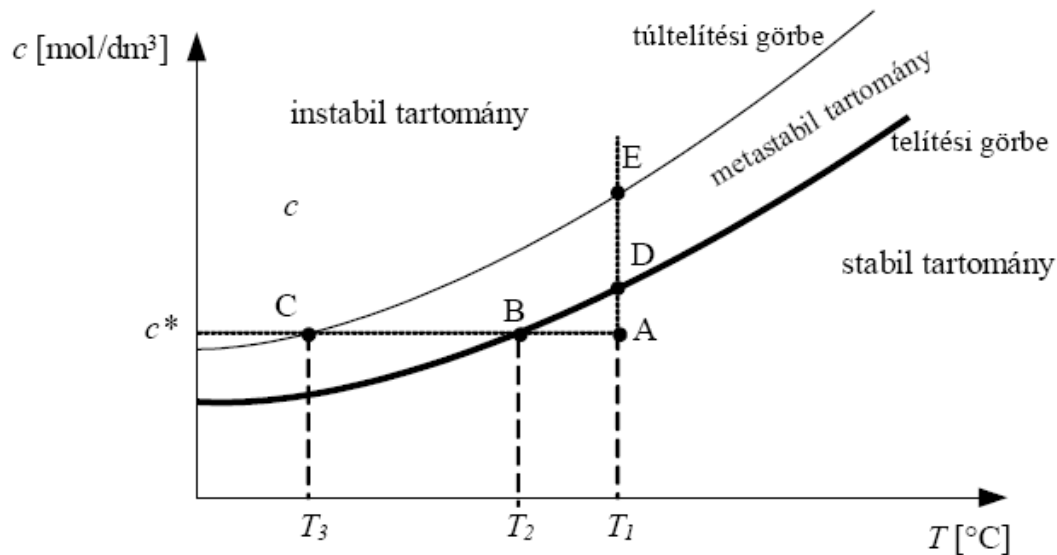
A kristályosodás során módosulat változások történhetnek, ennek hő effektusai eltérőek.

A kristályosítás hő effektusai:

- Olvadékból: exoterm
- Oldatból: általában exoterm, de lehet endoterm is

### 15.1.2. Telítés, túltelítés

Ahhoz, hogy a kristályképződés meginduljon egyrészt az oldat túltelítettsége szükséges, másrészt igen apró „kristálymagokra”, „gócokra” van szükség. A kristálymagképződés megindítható az oldat túlhűtésével, keveréssel, rázással, de legegyszerűbben néhány szem apró kristály beszórásával. A **15.2. ábrán** a túltelítési és telítési görbe látható:



15.2. ábra: A túltelítési és telítési görbe

A **15.2. ábrán** látható, hogy a telítési görbe feletti rész két tartományra: a metastabil és a labilis tartományra osztható fel. Az egyensúlyi telítési görbe alatti stabil tartomány a telítetlen oldat mezeje. Itt sem kristályképződés, sem kristálynövekedés nincs.

A metastabil tartományban, amelyet a telítési és a túltelítési görbe határol, a kristályképződés nem valószínű, de a meglévő szemcsék növekednek.

A labilis tartományban spontán kristályképződés van, itt a magképződés sebessége hirtelen növekszik. Elég nagy túltelítettség esetén a magképződés legtöbbször robbanásszerűen következik be. A metastabil tartomány felső határát jelző túltelítési görbe közelítőleg párhuzamos a telítési görbével. Helyzete és ezzel a metastabil tartomány szélessége igen sok tényezőtől (hűtési sebesség, keverési állapot, koncentráció, stb.) függ, ezért pontos helyzetének meghatározása meglehetősen nehéz.

### 15.1.3. A kristályképződés folyamata

Az oldhatósági görbe alapján a keletkező kristály mennyiség meghatározható, de a kristályok száma, mérete nem. A kristályosító berendezések tervezésénél, üzemeltetésénél fontos szempont, hogy a termék meghatározott szemcseeloszlással rendelkezzen. A kristályosítás elvileg kétlépcsős folyamat, első lépésben a kristálymagok, kristálygócok keletkeznek, a második lépcsőben a kristályok növekednek. A gyakorlatban e folyamatok egyidejűleg mennek végbe.

A gócképződés az a jelenség, amelynek során valamely metastabilis, vagy labilis állapotú egyfázisú rendszerben az anyafázistól elkülönülnek a már stabilis új fázis parányi részecskéi. Függetlenül az anyafázis és az új fázis halmazállapotától, a gócképződés kinetikája teljesen analóg.

Ezért a kondenzálás deszublímálás, valamint olvadékból és oldatból való kristálykiválás gócképződési kinetikáját ugyanazon megfontolások alapján tárgyalják. Mivel a legáltalánosabb jellegű jelenségnek a kondenzáció tekinthető, a folyamat fizikai, kémiai és matematikai analizését ez utóbbi jelenség tükrében szokták vizsgálni, és az ebből származó eredményeket kiterjesztik a kristálygóc képződés kinetikájára.

Homogén gócképződésről akkor beszélünk, ha a rendszerben heterogén katalitikus hatású idegen komponens nincs jelen.

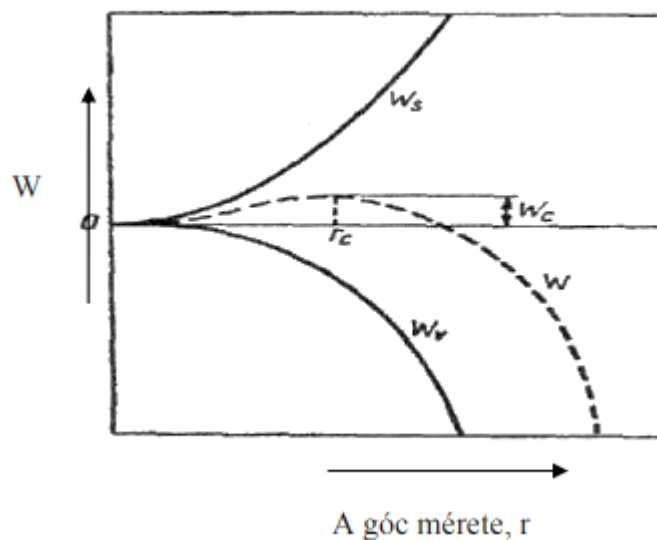
A metastabilis állapotú tútelített rendszerben mikroszkópos méretű parányi részecskék, az ún. gócok keletkeznek (a tútelített oldatban pedig kristálygócok vagy kristálymagok). A tútelített gőzfázisban keletkező parányi cseppek, az ún. kondenzációs gócok nem stabilis képződmények, könnyen szétesnek, annak ellenére, hogy környezetük tútelített. De míg egyes gócok szétesnek, ezzel egyidejűleg újabb, ugyancsak nem stabilis kondenzációs centrumok keletkeznek. A metastabilis egyensúly feltétele, hogy az időegység alatt keletkező és széteső gócok mennyisége azonos legyen. A kristálygóc képződés folyamata a kondenzációs gócképződéshez hasonló, de bonyolultabb. Igen apró, néhány tized mikron átmérőjű kristályocskák, annak ellenére, hogy környezetük tútelített, hajlamosak a szuperoldhatóságra. Dinamikus folyamat, oldódhatnak illetve a tútelítés következtében újabb molekula csoportosulások keletkezhetnek. Ennyiben a folyadék-szilárd fázis egyensúly kialakulása igen hasonlít a gőz-folyadék rendszerekhez. A gőzfázisban a gócok, ha bizonyos koaguláció után elég nagy méretűre nőttek, stabillá válnak, ez a kristályosodás esetében

azonban nem így van. Nem elegendő az, hogy a kristálymagnál kisebb méretű részecskék csoportosuljanak, hanem azoknak bizonyos rendszer szerint, a kristály rácsszerkezete szerint rendeződniük kell. És akkor indul csak meg a szilárd fázis kiválása a rendszerből, ha ezek a részecskék elég nagyméretű, már nem szuperoldható, a rácsszerkezet szerint rendezett magokat képeznek, amelyek a kristályképző gócek, más szóval a kristálymagok. A stabilis kristálymagot képző molekulák száma elméletileg 10 és több 10.000 között változhat.

Egy metastabilis rendszerben a stabilis fázist képviselő részecske (góc) képződési energiája a  $W_s$  felületi és a  $W_v$  térfogati energia algebrai összege. A  $W_s$  felületi energia pozitív mennyiség a  $W_v$  térfogati energia negatív, így a gócképződési energia:

$$W = W_s + W_v \quad 15-1.$$

A  $W_s$ ,  $W_v$  és  $W$  mennyiségek közti összefüggés látható a **15.3 ábrán**.



**15.3. ábra:** A gócképződési energia alakulása

$W_v$  negatív mennyiség, értéke a részecskeméret harmadik hatványával arányos.  $W_s$  pozitív mennyiség, és a részecskeméret négyzetével arányos. A  $W_s$ ,  $W_v$  görbék eredője a szaggatott vonallal rajzolt  $W$  görbe. A  $W$  görbe maximuma a kritikus  $W_{max}$  energiaszint, az ehhez tartozó abszcissza értéke a kritikus méret,  $r_c$ . Akár visszaoldódik a részecske  $r \rightarrow 0$ , akár megindul a kristálykiválás, azaz  $r \rightarrow \infty$ , mindkét folyamatot energiafelszabadulás kíséri, hiszen  $r_c$  kritikus mérethez tartozó energiaszint energia maximum. Az, hogy a folyamat melyik irányban játszódik le, a rendszer helyi túltelítettségi viszonyaitól függ.

Egy termodinamikailag egyensúlyban levő rendszer igen kicsi térfogatelemében a fizikai jellemzők, pl. a sűrűség és az energia távolról sem állandó értékek, hanem az idő függvényében erősen fluktuálnak annak ellenére, hogy a rendszer átlagos nyomása és energia tartalma konstans.

Hasonlóképpen a fázisképző góc térfogata, molekulaszáma és ezzel egyértelműen a mérete is fluktuál mindaddig, amíg meg nem haladja  $r_c$  kritikus értéket. A kritikus érték alatti molekulacsoport neve szubkritikus góc. Nagyon valószínűtlen, hogy a kristálymagképző molekulák kristályrács szerinti rendeződése a molekulák egyszeri ütközésével létrejöhesse. A stabil kristálygóc széteshet a következő esetekben: ha az oldat helyi túltelítettsége alacsony, vagy kedvezőtlen kristálygóc ütközés következik be. Ahol viszont az oldat helyi túltelítettsége magasabb, a néhány molekulából álló csoportok molekulaláncot alkotnak. Természetesen az így kialakult molekulaláncok ugyancsak újra széteshetnek, hiszen nem stabil képződmények. Több molekulalánc viszont szerencsés ütközés esetén még mindig instabil molekulárréteget alkothat, végül pedig a molekula rétegekből kristályrács képződik.

A kristály góc képződés kinetikájának tisztázását bonyolítja a másodlagos (szekunder) gócképződés felismerése. Az elsődlegesen keletkezett kristálymag felületének környezetében a felületaktív erők hatására a kristályrácsba még be nem épült, kisméretű molekulacsoportok helyezkednek el. Kevert folyadékrendszerekben a változó helyi turbulencia okozta nyíróerő elég a kisméretű részecskék leszakítására, amelyek túltelített környezetbe jutva nagy valószínűséggel kristálygóccá válnak. Kimutatták, hogy a másodlagos gócképződés sebessége függ a keverés intenzitásától, a hűtés sebességétől és túlhűtés (túltelítés) mértékétől, de független a primer kristálymagok számától, méretétől, kémiai karakterétől és felületi tulajdonságaitól.

A gócképződés sebessége nem független a túltelített oldatban jelenlevő heterogén szennyezések hatásától. Nincs általános szabály arról, hogy mely anyagok lehetnek a gócképződés inhibitorai és melyek hatása katalitikus. Gyakran ugyanaz az anyag, amelyik egyik esetben inhibitor, máskor katalitikus hatású lehet.

Számos kutatónak az a véleménye, hogy spontán homogén kristálygóc képződés nincs is. A gócképződés szerintük mindig a rendszerbe jutó szennyezések, por stb. okozzák. Igen tiszta folyadékokban is mindig marad nagyon kevés, ki nem mutatható heterogén szennyezés és ezekben, bár lényegesen magasabb túltelítési fokon, de mindig heterogén hatásra indul meg a gócképződés.

A gócképződés indukálására legáltalánosabban bevált módszer a tútelített folyadék beoltása. Az oltókristályt a finoman bolygatott folyadékban egyenletesen kell elszórni, a rendszer hűtését pedig ezzel egyidejűleg óvatosan kell szabályozni. Az oltókristály mennyiségét az oldat tútelítettsége, a várt termék mennyisége és a termék kívánt kristálymérete határozza meg. Az oltókristály leggyakrabban maga a finom porrá aprított késztermék. Gyakran az oltókristály a késztermékkel izomorf anyag. Az oltókristály akkor hatásos, ha az oltókristály rácsadata 15 %-on belül egyezik a kristályosítandó termék rácsadatával. Természetesen, ha az oltókristály összetétele kristályosítandó komponensével azonos, ilyen probléma nincs.

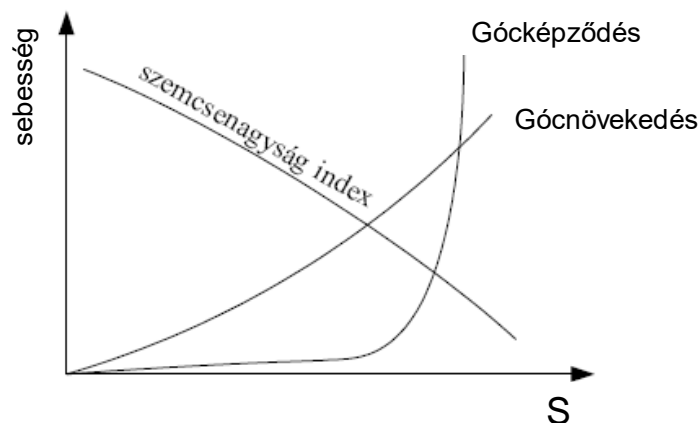
#### **15.1.4. A kristályképződést befolyásoló tényezők**

A kristályok növekedése a magok körül indul meg. Ha sok mag van az oldatban, akkor rendszerint aprószemcsés (lemez vagy tű alakú) kristály képződik. A kristályok alakja és nagysága lényegesen befolyásolja további feldolgozásukat. Ha pl. szűrési művelet következik a kristályosítás után, akkor célszerű, hogy kifejlett, határozott alakú, nagyszemcsés kristályok képződjenek. Ezeket ugyanis könnyebb leszűrni.

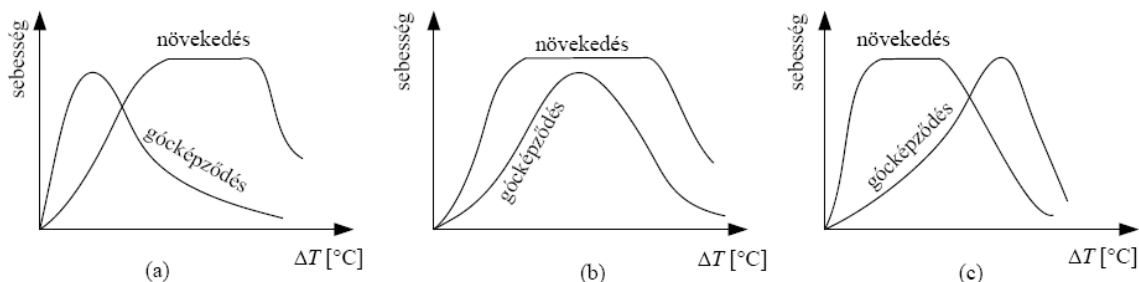
Ha a kristályosítási feladat olyan, hogy nem lényeges a termék szemcsenagysága, azaz a szemcsenagyság index kicsi, akkor dolgozhatunk viszonylag nagyobb tútelítettséggel. Ilyenkor a termékegységre vonatkoztatott szemcseszám nagy. A főként kisméretű kristályok nagy fajlagos felületűek. Ha nagyobb méretű kristályokat akarunk előállítani, akkor a tútelítettséget szabályozni kell. Mindenképp a metastabil tartományban, kis tútelítettséggel szabad csak dolgozni. A keverés erőssége nem lehet túl nagy. A kristályok megfelelő növekedése időt vesz igénybe, ezért elég hosszú tartózkodási időt kell biztosítani. A **15.4 ábrán** a tútelítés (S) függvényében látható a kristálynövekedési és magképződési sebesség és a segítségükkel meghatározható szemcsenagyság index.

A **15.5. ábrán** különböző, jellegzetes, a túlhűtés függvényében megadott gócképződési és kristálynövekedési görbék láthatók különböző **a, b, c** anyagok esetén.

- a) nagy  $\Delta t$ ; gyors gócképződés; lassú kristálynövekedés
- c) kis  $\Delta t$ ; lassú gócképződés; nagy kristálynövekedés
- b) átmenet a) és c) között



15.4. ábra: A kristálynövekedési és magképződési sebesség



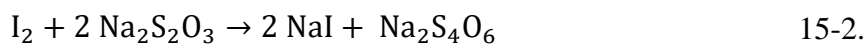
15.5. ábra: Jellemző kristálynövekedési és magképződési görbék

## 15.2. Mérés leírás

### 15.2.1. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristályosodásának vizsgálata

100 ml túltelített (30 °C-on) oldatot készítünk a rendelkezésünkre álló Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 5 H<sub>2</sub>O-ból. Az oldatot elkezdjük melegíteni, míg az összes bemért szilárd anyag (220 g) fel nem oldódik (~70 °C). Elkezdjük az oldat kevertetését és hűtését, a hőmérséklet változást is figyelemmel kísérjük az idő függvényében. A hűtést ~30 °C-ig folytatjuk. A lehűtött oldatot leszűrjük, majd a kristályos termék tömegét lemérjük.

Ezt követően 1 cm<sup>3</sup> mintát veszünk a szűrletből, amiből 25 cm<sup>3</sup> törzsoldatot készítünk. A törzsoldat 2 cm<sup>3</sup>-ét megtitráljuk 0,1 N I<sub>2</sub> oldattal, így meghatározhatjuk mennyi Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maradt az oldatban.

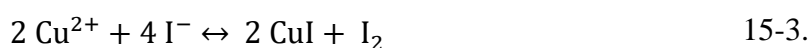


### 15.2.2. CuSO<sub>4</sub> kristályosodásának vizsgálata

100 ml vízben feloldunk 50 g CuSO<sub>4</sub>-t. 60 °C-ig melegítjük. Elkezdjük a kevertetést és a hűtést. A kristályok megjelenését követően leszűrjük az oldatot. Lemérjük a kapott kristályos termék tömegét, a szűrletből pedig törzsoldatot készítünk és meghatározzuk réztartalmát.

(A réz-szulfát oldatból elvégezzünk egy olyan mérést is, ahol a tútelített oldat szépen lassan magától hűl ki és kevertetés nélkül kristályosodik.)

A réztartalom meghatározásához jodometriás titrálást használunk. A meghatározás alapegyenlete:



A Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> redoxrendszer potenciálja (E<sub>0</sub>=0,17 V) nem tenné lehetővé a jodid oxidációját (E<sub>0</sub> ~ 0,6 V). A reakcióban képződő CuI csapadék azonban biztosítja a Cu<sup>2+</sup> koncentráció kis értékét ([Cu<sup>+</sup>] = L/[I<sup>-</sup>]). Az E<sub>0</sub><sup>f</sup> értéke kissé meghaladja a I<sup>2</sup>/I<sup>-</sup> standard redoxpotenciáját, de közeli értéke miatt az egyensúly eltolására külön figyelniünk kell. A titrálás során a jodidiont megfelelően nagy koncentrációban alkalmazzuk, a keletkezett jódot a titrálószerrel, a tioszulfáttal folyamatosan eltávolítjuk, az oldat savanyítására pedig 2 N ecetsavat használunk. (A sósavval való savanyítást kerüljük, mert ez a réz(I)-jodid oldékonyságát komplexképződés miatt megnöveli.) A rézion tanult reakcióit szemelőtt tartva a tioszulfáttal történő egész titrálás alatt ügyeljünk, hogy a tioszulfát soha ne legyen még helyi feleslegben se (egyenletes adagolás, folyamatos keverés), mert a CuI komplex formában oldódik és ez túlfogyást eredményez.

A törzsoldat megfelelő (gyakorlatilag semleges) részletét 100 cm<sup>3</sup>-es csiszold dugós Erlenmeyer lombikban desztillált vízzel 50 cm<sup>3</sup>-re egészítjük ki, és 5 cm<sup>3</sup> ecetsavval elegyítjük. 1 g kálium-jodidot oldunk fel a reakcióelegyben, a csiszolatot gondosan beöblítjük, és a lombikot megnedvesített dugójával elzárjuk. 10 perc elteltével a kivált jódot 0,01 N tioszulfát-oldattal állandó keverés közben megtitráljuk. A titrálást lassan fejezzük be! A 8-10 csepp 1 %-os keményítő indikátort a titrálás vége felé (halvány sárga szín) adjuk az oldathoz. A megtitrált oldat szintelen, fehér csapadékot tartalmazó folyadék, amelynek 1 percig szintelennek kell maradnia.



### 15.3. Feladat

1.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  kristályosodásának vizsgálata meghatározandó:

- a kristályosítás során nyert kristályok tömege,
- a kristályosítás után az anyalúgban maradt  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,
- az anyagmérleg,
- a kihozatal.

2.  $\text{CuSO}_4$  kristályosodásának vizsgálata során meghatározandó:

- a kristályosítás során nyert kristályok tömege,
- a kristályosítás után az anyalúgban maradt  $\text{CuSO}_4$ ,
- az anyagmérleg,
- a kihozatal.

## 16. Szilárd-folyadék extrakció

### 16.1. Elméleti háttér

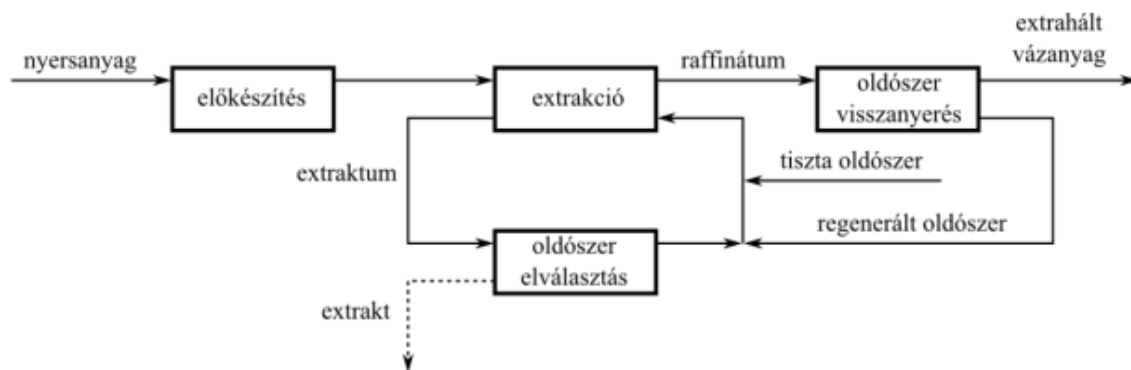
A szilárd-folyadék extrakció egy olyan vegyipari művelet, amelynek során szilárd anyagot intenzív érintkeztetésbe hozunk egy olyan oldószerrel, amely bizonyos komponenseket (kulcskomponens) a szilárd anyagból kiold, de másokat nem (mátrix).

Az extrakció kezdetén az előkészített szilárd anyagot érintkeztetik a kiválasztott oldószerrel. A folyadék kitölti a vázanyag pórusait. A célkomponens feloldódik az oldószerben. Ennek eredményeként koncentrációkülönbség alakul ki a vázanyagban levő folyadék és a külső folyadék között, amelynek hatására diffúziós anyagáram jön létre. Az oldott anyag tehát diffúzióval, a szilárd vázanyagon keresztül jut a külső oldószerbe. Mivel a vázanyagban és azon kívül ugyanaz a folyadék van, elegendő hosszú érintkeztetési idő múlva koncentrációkiegyenlítődés jön létre. Feltételezzük, hogy a kivonni kívánt komponens kémiai kötással vagy erős adszorpcióval nem kötődik a vázanyaghoz. A folyamat a következő lépésekből áll:

- az oldószer diffúziója a szilárd anyag körül kialakult álló rétegen (filmen) keresztül a szilárd felületig,
- az oldószer behatolása a részecskék pórusaiba,
- a kinyerendő komponensek oldódása,
- az oldott anyagok diffúziója a részecskék felületéhez,
- anyagátadás a külső felületről az oldat belsejébe.

Az oldható komponensek kivonása után az oldószeret visszanyerik a kilúgzott vázanyagból (raffinátum). Az extraktorból távozó oldatból (extraktum) is elválasztják az oldószeret. A visszanyert (regenerált) oldószer az extrakcióban újra felhasználják (az esetleges friss oldószer pótlás után). A szilárd-folyadék extrakció fő műveleti lépései a **16.1. ábrán** látható.

Az extrakcióhoz olyan oldószerrel kell használni, amely a kulcskomponensre szelektív, nem mérgező, kicsi a tenziója, az extraktumból egyszerű eljárással kinyerhető vagy az extraktum közvetlenül hasznosítható.



16.1. ábra: A szilárd-folyadék extrakció fő műveleti lépései

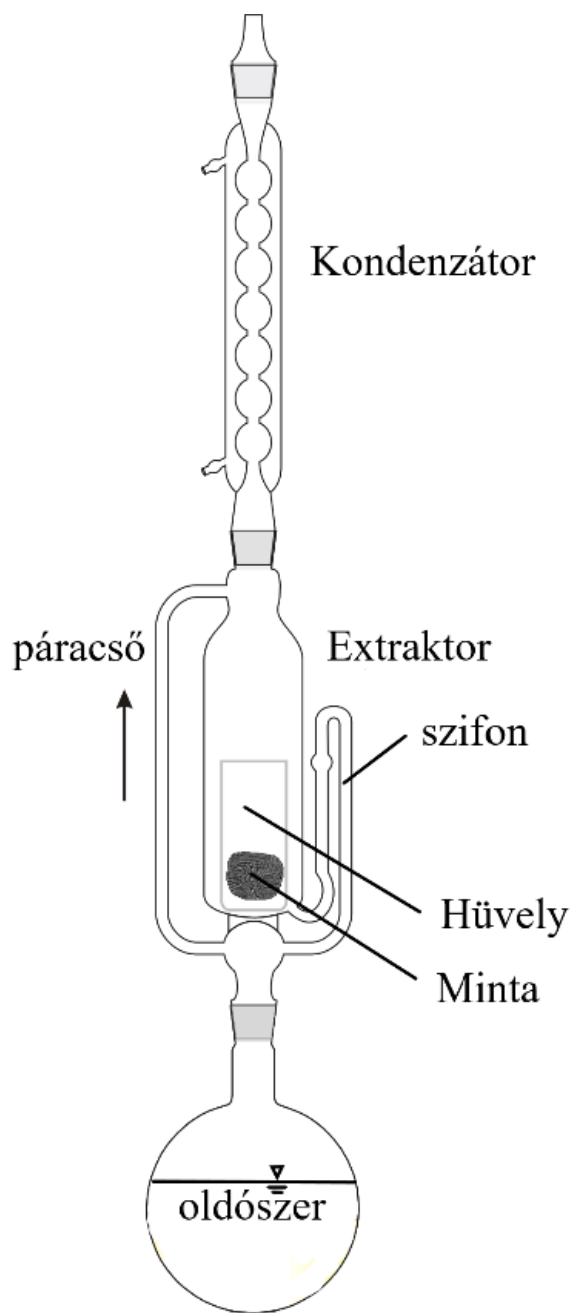
A folyamatos szilár-folyadék extraktorokat működésük alapján két csoportba sorolhatjuk. Az egyik az immerziós eljárások, amikor a szilárd anyagot belemerítik az oldószerbe és szállítócsigával vagy keverő-szerkezettel, az oldószerrel ellenáramban mozgatják. A szilárd anyag mozog, ezért nincs különös követelmény a töltet szerkezetével kapcsolatban. Hátránya, hogy az apró, finom részecskéket az extraktum magával viszi. Az extraktumban a szilárdanyag-tartalom elérheti az 5%-ot is. Ezért az oldatot feldolgozás előtt gondosan meg kell szűrni. A másik eset a perkolációs eljárások, amikor az oldószerát átfolyatják a nyugvó szilárd rétegen. Mivel a töltetnek jelentős az áramlási ellenállása, a réteg vastagsága nem lehet tetszőlegesen nagy. A részecskék egymáshoz képest nem mozognak, így nincs mechanikai kopás, aprózódás. A töltet réteg megszűri az oldatot, az extraktum nem tartalmaz szilárd részecskéket.

## 16.2. Mérés leírása

A laboratóriumi gyakorlaton biológiai eredetű minták szilárd-folyadék extrakcióját végezzük el Soxhlet-extraktorban. A készülék vázlatát **16.2. ábrán** látható.

A készüléket elszívófülkében építjük össze. A feldolgozandó mintát az extrakciós hüvelybe bemérjük, majd az extraktorba helyezzük. Az oldószertároló lombikot elektromos fűtőköpenybe helyezzük, majd ráépítjük az extraktort és a kondenzátort. Ezután a lombikba töltjük az előre kimért mennyiségű oldószert. A fűtés indítása után lassan felmelegszik az oldószer, majd forrni kezd. Az oldószer gőzei a páracsővön keresztül a kondenzátorig jutnak és kondenzálódnak. A cseppfolyós oldószer a kialakításnak köszönhetően a szilárd mintára csepeg, megkezdődik az extrakció. Amint a folyadékszint a szifon felső görbületét eléri az extraktum lefolyik a lombikba. Ekkor véget ér egy extrakciós ciklus és mintát veszünk az oldószertároló lombikból. A mintavétellel kivett oldószer mennyiségét fel kell jegyezni.

Az extrakciót ezzel a módszerrel a minta „teljes kimerüléséig” lehet folytatni.



16.2. ábra: Soxhlet-extraktor

A minta elemzése a kinyert kulcskomponens-oldószer rendszertől függ. Például a zöld színanyagot tartalmazó szárított minták klorofilltartalma meghatározható acetonos extrakcióval. Az extraktum színe zöld, így szemmel láthatóan ciklusonként változik benne a színanyag mennyisége. Ez a meghatározás azonban csak kvantitatív információval szolgál, ezért a színanyag mennyiségét fotometriásan becsüljük meg.

A klorofill-tartalom pontos mennyiségének meghatározásához ismert koncentrációjú klorofill oldatok vizsgálatával kalibrációs görbét veszünk fel, majd az extraktumok adott hullámhosszakon mért abszorbanciája alapján a pontos koncentráció meghatározható.

Abban az esetben, ha megelégszünk a koncentráció becslésével, akkor a szakirodalomban fellelhető tapasztalati képletek segítségével adott oldószer alkalmazása mellett a klorofill koncentráció a megadott hullámhosszokon mért abszorbancia értékek alapján közelítőleg meghatározható.

### **16.3. Feladat**

1. Határozza meg az extrakciós ciklusok végén az extraktumban a kulcskomponens koncentrációját!
2. Számítsa ki a ciklusok hatásfokát és az összes hatásfokot!

## 17. Abszorpció vizsgálata habkolonnában

### 17.1. Elméleti háttér

#### 17.1.1. Tányéros kolonnák

A tányéros tornyokat kezdetben desztillációs műveletek végzéséhez használták. A környezetvédelmi célokat szolgáló technológiák fejlődésével kerültek előtérbe a tányéros tornyok abszorpciós műveleteknél. A tányéros abszorberek intenzívebb érintkeztetést biztosítanak a gáz- és a folyadékfázis között, így nagyobb elnyelési hatások érhetőek el, mint a hagyományos abszorbereknél.

Az áramlási irányokat figyelembe véve, a következő tányértípusok lehetnek:

- Keresztáramú: a tányér szabad keresztmetszetén át csak a gáz áramlik, a folyadék áramlási iránya merőleges a gáz áramára, a folyadék folyadékzáró túlfolyón jut az alatta lévő tányérra.
- Ellenáramú: a folyadék és a gáz ugyanazon a tányérnyíláson áramlik át ellenáramban.
- Egyenáramú: a folyadék és a gáz egy irányba halad, a tányérok szerepe nagy gázbuborékok megtörése és újraelosztása.

A tányérokon kialakuló gáz-folyadék rendszer három különböző zónából áll, a nyílások felett a tényleges buborékréteg, majd a habréteg és a felső részen a peremréteg. A gát sebességének változásával az egyes rétegek aránya változik. A gázsebesség változtatásával az alábbi hidrodinamikai tartományok alakulnak ki:

- buborékos: a folyadékrétegen különálló gázbuborékok hatolnak keresztül. A tányérok munkája nem egyenletes. Az anyagátmenet a molekuláris diffúzió révén következik be.
- gázsugaras: a gáz fáklyaszerű sugarakat alkot, amelyek mintegy fúvókából a folyadékba vágódnak. Ezekről szakadnak le a buborékok. A képződő hab finomsejtes szerkezetű. A tányérok egyenletesen működnek. Az anyagátbocsátás a molekuláris és a turbulens diffúzió révén megy végbe.
- habos: a buborékos zóna csaknem teljesen eltűnik. A hab állandósul és erősen turbulenssé válik. A diffúzió turbulens.
- injektoros: a tányérokon nincsenek élesen elhatárolható zónák. A gázfáklyák kitérnek a hab felületére. A diffúzió turbulens.

Ezek a hidrodinamikai tartományok nem különülnek el egymástól élesen, a körülményektől függően átmeneti tartományok is keletkezhetnek.

### 17.1.2. Anyagátadás habkolonnában

A gázfázisból a folyadékfázisba átadott komponens mennyisége kifejezhető az átadás kinetikai egyenletével. Mint ismeretes, az átadott komponens mennyisége arányos az átadási tényezővel ( $\beta_G$  és  $\beta_F$ ), a tekintetbe vett oszloprészekben rendelkezésre álló érintkezési felülettel és a hajtóerővel ( $\Delta y$  vagy  $\Delta x$ ).

A  $dz$  hosszúságú oszlopban (habban) rendelkezésre álló felület:

$$\omega \frac{D^2 \pi}{4} dz \quad 17-1.$$

Ahol:

$D$ : a kolonna átmérője (m)

$\omega$ : fajlagos átadási felület ( $m^2/m^3$ )

$z$ : az oszlop hosszirányú koordinátája (m)

A hajtóerő a gáz- és folyadékkoncentrációkkal egyaránt kifejezhető. A hajtóerő és ezzel együtt az átadási tényező numerikus értéke attól függ, hogy milyen koncentrációval fejezzük ki.

Az átadott komponens mennyiségét tehát a következő módokon tudjuk kifejezni:

$$Gdy = Fdx = \beta_G \omega \frac{D^2 \pi}{4} \Delta y dz = \beta_F \omega \frac{D^2 \pi}{4} \Delta x dz \quad 17-2.$$

Ahol:

$F$ : a folyadék térfogatárama ( $m^3/h$ )

$G$ : a gáz térfogatárama ( $m^3/h$ )

$x$ : koncentráció a folyadékfázisban (-)

$y$ : koncentráció a gázfázisban (-)

$\beta_G$ : a gázkoncentrációval kifejezett teljes komponens átadási tényező (m/h)

$\beta_F$ : a folyadékkoncentrációval kifejezett teljes komponens átadási tényező (m/h)

$\Delta y$ : hajtóerő (-)

A  $Gdy=Fdx$  differenciális mérlegegyenletet az oszlop tetején mérhető  $(x_2, y_2)$ , és az adott  $z$  helyen uralkodó  $(x,y)$  koncentrációhatárok között integrálva és a szokásos alakba átrendezve a munkavonal egyenletet kapjuk.

$$G(y - y_2) = F(x - x_2) \quad 17-3.$$

$$y = \frac{F}{G}(x - x_2) + y_2 \quad 17-4.$$

A 17-4. egyenlet folytonos koncentrációváltozást ír le. Tányéros abszorberek esetében a tányéros rektifikáló oszlopokhoz hasonlóan a koncentráció változás mindkét fázisban szakaszonként megy vég, ezért a rektifikáláshoz hasonlóan a munkavonal egyenletét a következő módon írjuk le:

$$y_{n+1} = \frac{F}{G}(x_n - x_2) + y_2 \quad 17-5.$$

Ahol:

$n$ : a tányérok sorszámára utaló index

$x_2$ : az oszlop tetején mérhető folyadék-koncentráció (-)

$y_2$ : az oszlop tetején mérhető gáz-koncentráció (-)

Ideális esetben az egy tányérról távozó fázisok egymással egyensúlyban vannak, tehát a tányér egy egyensúlyi egységnek (elméleti tányérnak) felel meg. A gyakorlatban legtöbbször nem érjük el az egyensúlyt, a tányér hatékonyságát a tányérhatásfokkal fejezhetjük ki:

$$\eta_T = \frac{y_1^T - y_2^T}{y_1^T - y^*} \quad 17-6.$$

Ahol:

$\eta_T$ : tányérhatásfok (-)

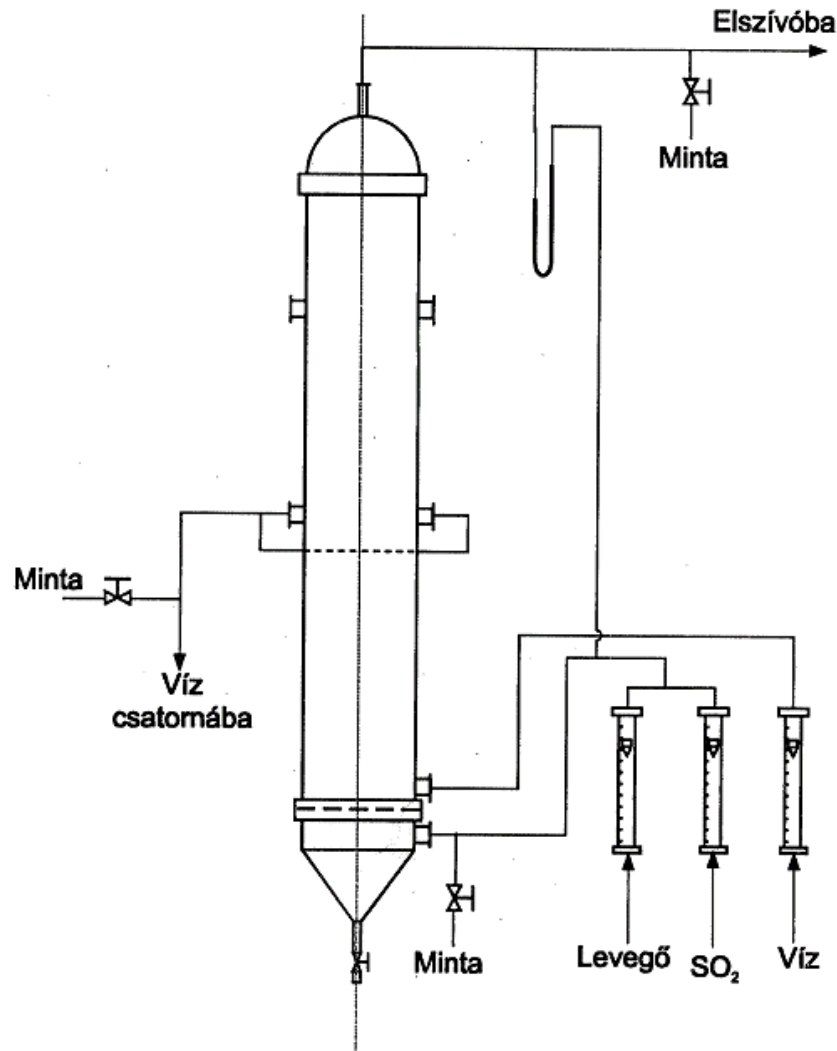
$y_1^T - y_2^T$ : a tányérra érkező és onnan távozó gáz koncentrációjának a különbsége

$y_1^T - y^*$ : a tányérra érkező gáz koncentrációjának és a tányérokön lévő folyadékkal egyensúlyt tartó gáz koncentrációjának különbsége.



## 17.2. Mérés leírása

A készülék kapcsolási rajzát az **17.1. ábrán** látható.



17.1. ábra: Habkolonna kísérleti berendezés

A kolonna 50 mm átmérőjű, üvegből készült oszlop. Az oszlop alján porózus üvegből készült gázelosztó (tányér) helyezkedik el. A gázt a tányér alá, a folyadékot fölé vezetjük. A gáz az oszlop tetején, a folyadék az oszlop oldalában lévő túlfolyón keresztül távozik. Az oszlop tehát úgy működik, mint egy ellenáramú, túlfolyós abszorpciós oszlop egyetlen tányérja. Műveleti szempontból az áramlási irányokat figyelembe véve pedig úgy kezelhető, mint egy egyenáramú berendezés.

### 17.2.1. A készülék hidrodinamikájának vizsgálata

A hidrodinamikai vizsgálatok során változtatjuk a bevezetett víz (10-40 l/h) és levegő (1000-3000 l/h) térfogatáramát. Az oszlopon a nyomásesést leolvassuk a manométerről a beállított üzemiállapotokban. Leolvassuk a habmagasságot az oszlopon elhelyezett skálán. Majd egyszerre elzárjuk a levegő és vízszelepet. Az oszlopban maradt víz mennyiségét az oszlop átmérője és folyadék réteg magasságának ismeretében kiszámítjuk. A folyadék visszatartás (hold-up) számíthatjuk az alábbiak alapján:

$$h = \frac{V_f}{V_h} \quad 17-7.$$

Ahol:

$h$ : a folyadék visszatartás (-)

$V_f$ : a habban visszatartott folyadék térfogata ( $m^3$ )

$V_h$ : a hab térfogat ( $m^3$ )

### 17.2.2. Abszorpció vizsgálata

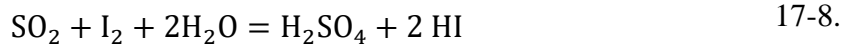
A mérés során kén-dioxid tartalmú gázból kén-dioxidot nyeletünk el vízzel. A 17.1. táblázat mutatja 15 °C-on a kén-dioxid – víz rendszer egyensúlyi adatait. A gázelegyet levegő és kén-dioxid keverésével állítjuk elő. A térfogatáramokat rotaméterrel mérjük.

17.1. táblázat: Kén-dioxid – víz rendszer egyensúlyi adatait

x	y
0,0274	0,4332
0,0207	0,3609
0,0139	0,2668
0,0070	0,1461
0,0042	0,0873
0,0028	0,0560
0,0020	0,0364
0,0014	0,0254
0,0008	0,0133
0,0006	0,0076
0,0004	0,0051
0,0003	0,0030
0,0001	0,0011
0,0001	0,0004

A megadott gáz- és folyadéksebességek mellett működtetjük az oszlopot, a stacionárius üzemállapot kialakulása után mintát veszünk a kilépő folyadékáramból és megelemezük.

A folyadékban a kén-dioxid meghatározását jodometriás titrálással végezzük, melynek alapja az alábbi reakcióegyenlet.



Erlenmeyer lombikba 20 ml 0,1 n I<sub>2</sub> oldatot és 10 ml 15%-os sósav oldatot mérünk. A folyadék mintavevőn mintát veszünk és azonnal kipipettázunk belőle 10 ml-t és bemérjük az elkészített jódot oldatba. A fölösleges jódot 0,1 n tioszulfát oldattal visszatitráljuk.

$$x = \frac{A}{A + B} \quad 17-9.$$

Ahol:

$$A = (af_a - bf_b) \cdot 10^{-5}$$

$$B = \frac{c}{18}$$

a: a bemért 0,1 n jódot oldat mennyisége (ml)

f<sub>a</sub>: a bemért 0,1 n jódot oldat faktora (-)

b: a 0,1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oldat fogyása (ml)

f<sub>b</sub>: a 0,1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oldat faktora (-)

c: a bemért folyadékminta mennyisége (ml)

### 17.3. Feladat

1. A hidrodinamikai vizsgálatok során mért és számított adatok alapján ábrázolja a következő függvényeket:

- a habmagasság vs. gáztérfogatáram (különböző folyadékterhelések mellett)
- a nyomásesés vs. gáztérfogatáram (különböző folyadékterhelések mellett)
- a folyadék visszatartás vs. gáztérfogatáram (különböző folyadékterhelések mellett)

2. Számítsa ki a kilépő folyadék (titrálásból) és gáz (anyagmérlegből) kén-dioxid tartalmát. Ábrázolja az egyensúlyi görbét és a munkavonalat.

## **Irodalomjegyzék**

Tanszéki munkaközösség: Vegyipari műveleti laboratóriumi gyakorlat, Veszprémi Egyetem,  
Vegyipari Műveletek Tanszék, Veszprém, 1996

Dr. Szolcsányi Pál, Dr. Szánya Tibor: Vegyipari Műveletek I. kézirat, Veszprémi Vegyipari  
Egyetem, Vegyipari Műveletek Tanszék, Veszprém, 1983

Dr. Argyelán János: Transzportfolyamatok, Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2009